Série A, N° 2251
N° d'ordre :
3129

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES ROMAND

1re THÈSE. — ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DANS LA RÉGION DE SCHUMANN. ÉTUDE DE ClH, BrH ET IH GAZEUX.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Novembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
F. CROZE..... } *Examinateurs*
A. KASTLER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **ROMAND.**
Prénom : **Jacques.**

Date de la soutenance : 25 novembre 1948
Numéro d'ordre : 3129. *Série A, n°* 2251.

ROMAND (Jacques). — Absorption ultraviolette dans la région de Schumann. Etude de ClH, BrH et IH gazeux. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 67 p., 32 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2251, N° 3129.

ROMAND (Jacques). — Absorption ultraviolette dans la région de Schumann. Etude de ClH, BrH et IH gazeux. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 67 p., 32 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2251, N° 3129.

ROMAND (Jacques). — Absorption ultraviolette dans la région de Schumann. Etude de ClH, BrH et IH gazeux. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 67 p., 32 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2251, N° 3129.

ROMAND (Jacques). — Absorption ultraviolette dans la région de Schumann. Etude de ClH, BrH et IH gazeux. *Paris*, Masson, 1949. In-8°, 67 p., 32 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2251, N° 3129.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0052

Série A, n° 2251
N° d'ordre :
3129

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES **ROMAND**

1re THÈSE. — ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DANS LA RÉGION DE SCHUMANN. ÉTUDE DE ClH, BrH ET IH GAZEUX.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 Novembre 1948 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*
F. CROZE..... } *Examinateurs.*
A. KASTLER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1949

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions, et Topologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART..... ..		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....		Chimie (P.C.B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.)
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PEIIT.....	T	Biologie maritime.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... .		Biologie animale (P.C.B.).
EICHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
M le CAUCHOIS....		Chimie-Physique.
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT.....		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.

Secrétaire..... CH. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur le Professeur E. DARMOIS

Hommage respectueux et reconnaissant.

ABSORPTION ULTRAVIOLETTE DANS LA RÉGION DE SCHUMANN ÉTUDE DE : ClH, BrH ET IH GAZEUX

Par Jacques ROMAND

INTRODUCTION

De nombreux chercheurs poursuivent actuellement l'étude de la déformation et du déplacement des bandes d'absorption électroniques d'un corps, que l'on observe en passant du gaz au liquide et au solide. Or pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux sans être conduit à des calculs inextricables on est amené à étudier des corps de constitution chimique simple, di ou tri-atomiques, comme ClH, NO, O_2... etc..., la plupart de ces corps étant d'ailleurs gazeux à la température ordinaire, ce qui pose pour leur étude à l'état condensé des problèmes pratiques souvent difficiles à résoudre. Ces corps ont presque tous leur région d'absorption continue dans l'ultraviolet, et aussi l'ultraviolet lointain (O_2, ClH par exemple). Leur étude dans la région de Schumann s'avère donc indispensable. Même pour les corps dont l'absorption est plus proche du visible, l'ultraviolet lointain est encore intéressant pour les renseignements qu'il peut donner sur les transitions se produisant dans la molécule (cas de IH par exemple).

Mais dans la région de Schumann un triple problème technique se pose aux expérimentateurs : 1) problème de vide ; 2) problème de source ; 3) problème de matériaux. Ces difficultés ont pendant longtemps arrêté les chercheurs. On peut dire que c'est seulement à partir du moment où le vide est entré dans la pratique courante grâce à des pompes à grand débit et à une technique moderne, que la région de Schumann a commencé à être explorée. Seuls des expérimentateurs de la valeur de Lyman et Schumann ont pu, avec les moyens dont ils disposaient à leur époque, mener à bien un tel travail. Citons également Leifson qui fit en 1926 un travail d'ensemble sur plusieurs gaz. Vers 1930 les expérimentateurs deviennent plus nombreux, mais les

études faites sont presque toujours qualitatives. Les mesures quantitatives sont très rares. Citons comme exemple celles sur l'oxygène de Ladenburg et Van Voorhis. A partir de 1935 et jusqu'à maintenant le développement des recherches dans cette voie va continuellement en croissant, particulièrement aux U. S. A. Les articles d'ensemble de Boyce (1) et de Platt et Klevens (2) donnent à ce sujet des renseignements abondants et une bibliographie très complète.

Au sujet de ces travaux on peut faire la remarque suivante : les études *quantitatives* dans *l'ensemble* de la région de Schumann sont peu nombreuses et, à notre connaissance, aucun expérimentateur n'a cherché à réaliser un appareil susceptible de permettre l'étude des corps sous les trois états et dans des conditions physiques variées. Par exemple le montage de Scheibe (3) permet d'étudier les liquides seuls sous des épaisseurs qui ne peuvent être ni très petites ni très grandes.

Nous avons pensé qu'il y avait là une lacune à combler, et nous avons entrepris avec l'aide de M. Vodar la réalisation d'un appareil permettant d'étudier quantitativement : 1) les gaz ou vapeurs avec variations possibles de la température et de la pression ; 2) les liquides avec variations possibles de la température et de l'épaisseur ; 3) les solides, obtenus en particulier par évaporation. Nous avons réalisé cet appareil et nous l'avons utilisé pour l'étude de ClH, BrH et IH gazeux.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique (Enseignement) à la Sorbonne. Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici tout ceux qui nous en ont permis la réalisation. Notre reconnaissance va à M. le Professeur E. Darmois qui nous a accueilli avec beaucoup de bienveillance dans le Laboratoire qu'il dirige et s'est toujours intéressé à nos travaux. Que M. B. Vodar trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et qui nous ont permis de nous initier à la physique moderne. C'est grâce à lui que ce travail a pu être mené à bien. Nous remercions également M. Bedeau et M. Doucet, chefs de travaux, pour les moyens matériels qu'ils ont mis à notre disposition. Nous n'oublions pas non plus nos camarades ainsi que le personnel du Laboratoire, auprès de qui nous avons toujours trouvé une aide efficace.

Ce travail a été rendu possible grâce au Centre National de la Recherche Scientifique.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

A. — Méthode de mesure.

Pour déterminer les bandes d'absorption nous devons connaître le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Nous avons fait cette mesure par spectrophotométrie photographique. En effet la photométrie photoélectrique ne permet pas actuellement d'atteindre un pouvoir de résolution aussi élevé que la plaque photographique, ni de faire des mesures aussi rapides (le terme « rapidité » s'appliquant au temps pendant lequel le corps en expérience reste soumis à l'action du rayonnement). La finesse de résolution est importante, certaines de nos mesures ayant été faites sur des bandes à montée très rapide pour lesquelles il est indispensable d'avoir une largeur de l'image de la fente ne dépassant pas quelques Angstroms.

Le but de notre travail expérimental est la détermination du coefficient d'extinction K en fonction de λ. Rappelons que $K = 1/x \log_{10} (I_0/I)$. Nous photographions sur une plaque avec le même temps de pose : *a*) le spectre de la source seule, *b*) ce même spectre dont l'intensité est réduite dans des rapports connus, *c*) le spectre du corps étudié. Le cliché est passé au microphotomètre enregistreur et l'interpolation est faite graphiquement sur les enregistrements.

Nous allons maintenant passer en revue les principales parties de l'appareil. La réalisation de ce dernier ayant été entreprise pendant la dernière guerre nous avons eu beaucoup de difficultés pour nous procurer le matériel et les matières premières indispensables, ce qui explique que certaines parties de l'appareil soient montées avec un matériel déjà assez ancien.

B. — Description de l'appareil.

La lumière issue de la source S (fig. 1) traverse successivement la tourelle T1, la chambre d'absorption C, la tourelle T2, et pénètre enfin dans le spectrographe R. L'appareil entier est vidé de tout gaz mais un robinet *s*, situé entre la tourelle T2 et le spectrographe R, permet d'isoler ce dernier du reste du montage. Ce robinet est utile car il évite de laisser l'air rentrer dans l'appareil tout entier à chaque changement de plaque.

Les tourelles T1 et T2 contiennent les systèmes optiques, la chambre C contenant la cuve d'absorption. La tourelle T2 (fig. 2) porte une prise de vide primaire en a, une prise de vide secondaire en b,

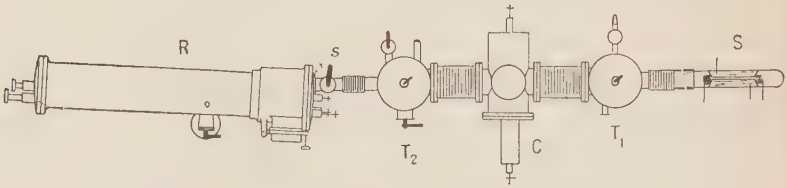

Fig. 1.

une série de grilles montées sur un disque percé de trous, manœuvre de l'extérieur au moyen du rodage r, et un voyant v_1. La tourelle T1 porte un piège à air liquide (recourbé à cause du manque de place)

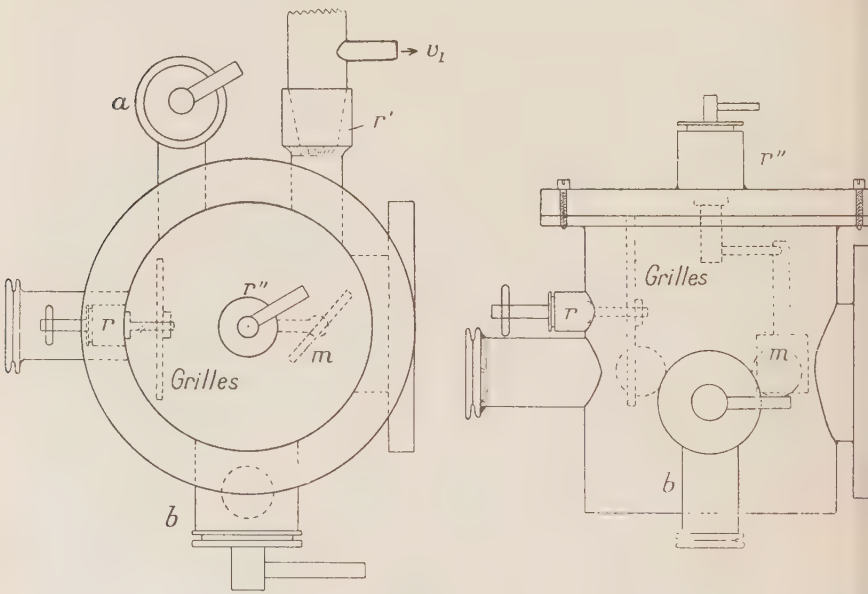

Fig. 2.

et un voyant. Une fenêtre percée sur le côté permettrait à l'aide d'un miroir manœuvré par un rodage (analogue au dispositif m-r'' de T2) de faire le réglage optique par le procédé du retour inverse de la lumière. Nous n'avons pas eu besoin d'utiliser ce dispositif. La chambre C

(fig. 3) doit contenir tous les dispositifs absorbants. Son volume est suffisamment grand pour y placer un four électrique ou un cryostat de façon à réaliser des températures variables. Quatre entrées de courant doubles se trouvent à la partie supérieure. Pour les liquides devant être placés dans une cuve en coin deux glissières ont été prévues (dont l'une avec palmer) ; ces glissières sont commandées de l'extérieur.

Ces trois pièces sont faites en tube de laiton (feuille roulée et brasée) et fermées par des couvercles massifs serrés par des vis. Elles

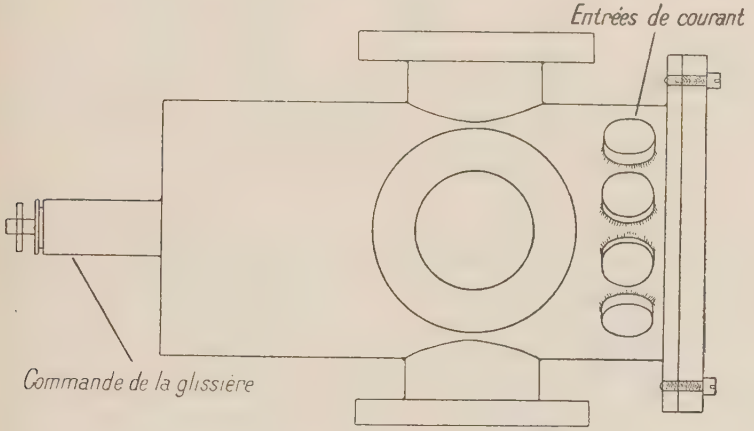

Fig. 3.

sont reliées entre elles par deux grosses membranes thermostatiques de 90 mm. de diamètre. De même la tourelle T2 est reliée au spectrographe et la tourelle T1 à la source par des membranes de 40 mm.

C. — Montage de vide.

Un appareil tel que celui-ci, d'un volume assez grand et devant être utilisé par beaucoup de personnes nécessite une installation de vide soignée et robuste. Nous avons donc réalisé l'installation entièrement en métal ce qui présente toutes garanties de solidité. Le schéma de l'installation de pompage est donné figure 4.

a) **Canalisations.** — Les canalisations de vide primaire sont en tuyau flexible « Tombac » raccordé avec du tube de laiton. Les canalisations

de vide secondaire sont faites en partie avec du tube de laiton, en partie avec des membranes, qui sont analogues au « Tombac », mais en métal plus mince (3/10 mm.) et avec des plis circulaires. Ces membranes tendent à s'aplatir lorsqu'on fait le vide à l'intérieur, ce qui introduit des tensions importantes dans certaines parties de l'appareil. En particulier toutes les membranes portant des appareils « en bout » doivent être soutenues avec un dispositif analogue à celui qui sert à supporter la cuve (fig. 19, p. 27). Le montage comporte en tout 7 membranes.

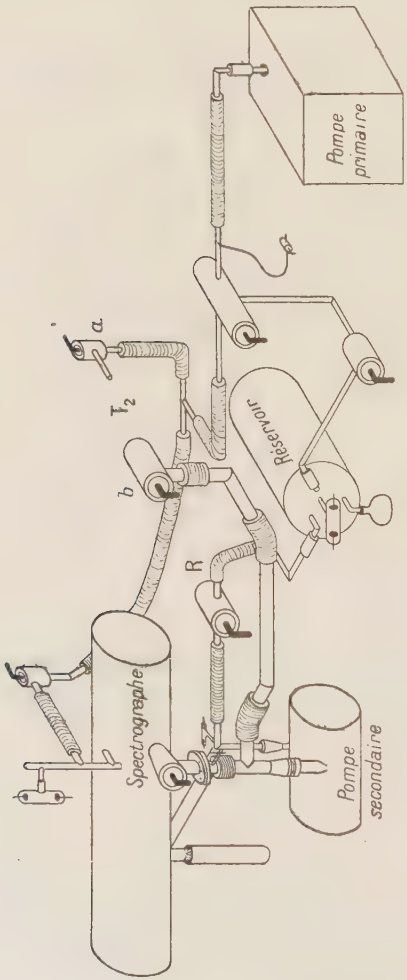

Fig. 4.

b) **Robinets.** — Les robinets, au nombre de 8, sont tous métalliques et « à boisseau », le boisseau étant en laiton et la clef en bronze ou en acier.

c) **Rodages.** — Les rodages destinés à raccorder entre elles les différentes parties de l'installation sont de trois sortes : α) les rodages plans fixes, au nombre de 9 sans compter ceux du spectrographe et de la pompe Holweck, β) les rodages coniques fixes, γ) les rodages coniques mobiles destinés à transmettre dans l'appareil un mouvement de rotation. Il y en a 9 dont 5 sur le spectrographe.

L'étanchéité des robinets et des rodages mobiles est assurée avec de la graisse à vide. Les rodages fixes sont soit graissés, soit vacoplastés, soit picéinés (pièges).

L'appareil comprend 3 pièges à air liquide formés d'un simple tube de verre que l'on plonge dans un vase Dewar rempli d'air liquide.

d) **Pompes.** — Le pompage est assuré au moyen d'une pompe à palettes à deux étages, et d'une pompe moléculaire Holweck, débitant 2 litres/sec. entre 10^{-3} et 10^{-4} Torr.

e) **Indicateurs de vide.** — Pour contrôler le vide nous avons actuellement des voyants au nombre de 5 (ce grand nombre est utile pour chercher les fuites en fractionnant l'appareil à l'aide des robinets). Il suffit en effet avec un appareil de cette taille d'un vide de 10^{-3} Torr pour ne plus être gêné par l'absorption de l'air au moins dans la région où nous opérons, et l'extinction complète du voyant constitue un critère suffisant de la qualité du vide.

f) **Fuites.** — Nous avons recherché les fuites en envoyant sur la partie incriminée un jet de CO_2 et en observant le changement de coloration de la décharge dans le voyant. Les fuites ont été bouchées avec de la soudure, de la picéine ou du vernis suivant leur importance et leur place.

g) **Etanchéité.** — Les parois de l'appareil sont pratiquement étanches. Si on l'abandonne après l'avoir bien pompé, mais en laissant les pièges à air liquide, il faut attendre 2 jours environ pour que l'espace obscur atteigne 3 cm. dans les voyants. En cours de manipulation (c'est-à-dire quand il est bien dégazé) le pompage demande seulement une quinzaine de minutes ; encore faut-il tenir compte dans ce cas du fait que la plaque qui vient d'être introduite dans le spectrographe laisse échapper beaucoup de vapeurs d'alcool provenant de la sensibilisation.

D. — Montage optique.

Pour pouvoir étudier des liquides sous de faibles épaisseurs dans une cuve en coin nous sommes obligés de focaliser sur l'absorbant et

Fig. 5.

par conséquent d'utiliser le montage dit « en lumière convergente » (4) (fig. 5). La lentille L1 située dans la tourelle T1 donne de la source S une image S' sur le corps absorbant A (au centre de la chambre

d'absorption C). La lentille L2 située dans la tourelle T2 rassemble les rayons issus de S' en S'' sur la fente f du spectrographe. La source étant la partie la plus délicate de ce montage, c'est par elle que nous terminerons notre description.

a) **Description du spectrographe.** — C'est un appareil classique (5) à réseau concave par réflexion en incidence normale, d'un modèle déjà ancien (1).

La pièce essentielle est le réseau. Nous avons eu en main deux réseaux du N. P. L. gravés sur spéculum et datant de 1924, qui donnaient beaucoup de diffusion. Nous ne pensons pas que ces réseaux aient été faits pour l'ultraviolet lointain car la diffusion était maximum dans cette région et diminuait en se rapprochant de l'image centrale. Elle provenait donc d'un profil particulier des traits. D'autre part le pouvoir réflecteur n'était pas très bon. Nous avons essayé d'améliorer ces réseaux de la façon suivante. Nous les avons d'abord débarrassés des poussières par le procédé classique au collodion. Ensuite nous les avons lavés très soigneusement avec de l'ammoniaque diluée (6), rincés à l'eau bidistillée et séchés en tirant l'eau dans un coin avec du papier Joseph. Puis nous en avons recouvert un avec une mince couche d'aluminium évaporé dans le vide (7), l'autre étant platiné par pulvérisation cathodique. Ces deux métaux ont en effet dans l'ultraviolet lointain un meilleur pouvoir réflecteur que le speculum (8). Après ce traitement les réseaux avaient un bien meilleur pouvoir réflecteur, le temps de pose étant divisé par 3 à peu près. Mais comme on devait s'y attendre, la diffusion restait toujours aussi gênante, la forme des traits n'ayant pas été modifiée par les opérations précédentes.

Finalement nous avons pu obtenir un réseau « aluminium sur verre » gravé également par le N. P. L. Ce réseau est excellent, mais il est très fragile et nous prenons toutes les précautions nécessaires pour qu'il ne soit jamais en contact avec des vapeurs acides ou organiques. Le réseau a 570 traits par millimètre et 1 m. de rayon. La dispersion sur la plaque dans le premier ordre est donc de 18 $\mathring{A}$' par millimètre environ. L'ouverture est de $f/25$. Le centre du châssis et la fente sont décalés de quelques centimètres (6 environ) de sorte que la fente est en arrière du cercle de Rowland et le châssis en avant. Ce dernier est très petit : les plaques utilisées sont du format 24×85 mm. On peut faire tenir sur la plaque un intervalle de 1/400 $\mathring{A}$ en longueur, mais il est difficile en largeur d'y placer plus de 10 spectres sans avoir des erreurs locales trop importantes sur les bords. Ces spectres ont 1,5 mm. de largeur. Comme il en faut 6 pour étalonner la plaque,

(1) Nous sommes heureux de remercier ici les regrettés Professeurs E. Bloch et G. Bruhat, ainsi que M. Baurand, pour l'amabilité avec laquelle ils ont bien voulu nous prêter ce spectrographe.

1 pour vérifier la constance de la source, il en reste 3 seulement pour les mesures d'absorption proprement dites.

b) **Surfaces sensibles.** — Nous utilisons les plaques Guilleminot « Superfulgur » sensibilisées au salicylate de sodium par étalement au moyen d'un tampon de coton d'une solution à 2 o/o dans l'alcool méthylique. Ce procédé a sur le procédé « au trempé » l'avantage de ne pas dissoudre la couche antihalo dans le sensibilisateur. L'action du salicylate a déjà été étudiée par de nombreux expérimentateurs (9) (10) (11) (12) (13) et nous en dirons quelques mots à propos de l'étude des sources.

Nous avons également essayé les plaques Ilford Q1 qui sont d'une remarquable pureté et d'une grande finesse de grain. Mais ces plaques sont 4 fois moins rapides que les Superfulgur sensibilisées et leur contraste est plus faible, comme nous le verrons plus loin. C'est pourquoi nous en avons abandonné l'emploi. Le développement a toujours été fait dans le révélateur Baldet à la température de 18° C.

c) **Lentilles.** — Remarquons tout de suite qu'il paraît avantageux d'utiliser dans l'ultraviolet lointain des miroirs comme système optique. En effet ceux-ci évitent la présence de matière absorbante sur le trajet de la lumière et n'ont pas d'aberration chromatique. Mais le pouvoir réflecteur des miroirs décroît rapidement avec la longueur d'onde, et pour conserver une proportion suffisante de lumière de courte longueur d'onde on est obligé d'avoir des incidences de plus en plus rasantes (14). Dans ces conditions pour avoir un stigmatisme suffisant on peut utiliser les miroirs toriques dont Terrien avait signalé l'intérêt (15). Mais avec un appareil comme le nôtre il faut deux miroirs plans supplémentaires pour ramener les faisceaux dans l'axe. Finalement on a 4 réflexions. De tels miroirs ont été réalisés et nous les avons essayés. Nous n'avons pas obtenu de meilleurs résultats qu'avec les lentilles au point de vue de la limitation des spectres, avec, cependant, comme source, une étincelle dans le vide : il n'y avait donc dans ces conditions aucune matière interposée sur le trajet de la lumière. Cette limitation est due probablement au nombre trop élevé des réflexions et à l'angle d'incidence encore trop faible (60°).

Nous avons donc utilisé des lentilles. Les matériaux dont on dispose dans l'ultraviolet lointain sont très peu nombreux. La fluorine et le fluorure de lithium sont les plus transparents, le premier jusqu'à 1 200 Å et le second jusqu'à 1 100 en lames de 1 mm. Or sur notre appareil on a 2 lentilles de 1,5 mm., 2 fenêtres de cuve de 1 mm. et une fenêtre de 1 mm. pour la lampe, soit en tout 6 mm. Dans ces conditions la limite du spectre est de 1 334 Å.

Nous avons deux jeux de lentilles simples biconvexes (l'un en fluo-

rine, l'autre en fluorure de lithium) dont les rayons de courbure ont été calculés pour focaliser exactement à 1 500 Å. Le défaut d'achromatisme de ces lentilles est considérable comme nous allons le voir. Nous avons mis à la place de l'absorbant une fente fine perpendiculaire à la fente du spectrographe, c'est-à-dire horizontale. La figure 6 (voir planche p. 24) représente le spectre obtenu avec cette installation. La région étranglée du spectre correspond à la longueur d'onde pour laquelle les images sont au point. On voit que le spectre s'enfle très rapidement et on aboutit très vite (après un intervalle de 200 Å environ) à une largeur dépassant 1,5 mm. (dimension de la fente placée devant la plaque et servant à délimiter le spectre) à partir d'une fente source de 1 ou 2 dixièmes de millimètre de largeur. Pour des cuves à faces parallèles, ce qui est le cas des gaz, et en utilisant une source d'une étendue relativement grande comme la lampe à hydrogène, ce défaut est peu gênant. Il n'en est pas de même dans l'étude des liquides avec une cuve en coin, ou en utilisant une source de faible étendue comme l'étincelle dans le vide ou la décharge condensée dans un capillaire, que nous verrons plus loin. C'est pourquoi nous avons essayé de réaliser des lentilles achromatiques.

Les principaux achromats réalisés jusqu'à maintenant pour l'ultraviolet associaient la fluorine, le quartz et l'eau (16) (17) (18). Nous avons essayé d'en réaliser un avec les seuls matériaux transparents dans l'ultraviolet lointain, c'est-à-dire la fluorine et le fluorure de lithium. Le calcul nous a donné pour une distance focale de 195 mm. (pour 1 300 et 1 900 Å) un élément convergent en fluorure de lithium dont les rayons de courbure, supposés égaux, sont de l'ordre de 62 mm., et un élément divergent en fluorine dont les rayons sont 62 et 450 mm. (les deux lentilles sont appliquées l'une contre l'autre). La figure 7 donne le résultat obtenu en utilisant la méthode indiquée plus haut. On voit que le progrès est sensible. Malheureusement c'est dans la région des courtes longueurs d'onde que l'aberration reparaît la plus intense. C'est en effet dans cette région que les indices varient le plus rapidement et sont le plus mal déterminés (19) (20). D'autre part les rayons de courbure de la lentille convergente sont petits, ce qui oblige, pour des diamètres de 25 mm., à avoir une épaisseur au centre de 2,7 mm. au moins. L'épaisseur totale de matière passe alors à 9 mm. pour l'ensemble de l'appareil.

d) **Réducteur de flux.** — Les filtres neutres ne peuvent être utilisés ici car il n'en existe pas de neutres dans l'ultraviolet lointain. Les secteurs tournants sont mal commodes si on doit les faire fonctionner dans le vide. Nous avons simplement utilisé des grilles en fil de laiton noirci. Ces grilles sont montées sur un disque percé de trous et manœuvré de l'extérieur au moyen d'un rodage (fig. 2, p. 4). Elles

sont placées le plus près possible de la lentille L2, situées dans la tourelle T2 et le diamètre de la grille est notablement plus grand que celui de la lentille. L'étalonnage de ces grilles a été fait à l'Institut d'Optique et les densités trouvées sont 0,248, 0,535, 0,585, 0.745, 1,063, la reproductibilité étant de 1 o/o environ.

Ce dispositif qui ne paraît pas avoir été utilisé jusqu'ici dans l'ultraviolet lointain (21) (22) (23) (24) nous semble particulièrement recommandable par sa simplicité.

E. — Sources.

Nous abordons maintenant le problème des sources. Les sources donnant un spectre continu dans la région de Schumann sont rares.

En dehors de la décharge dans l'hydrogène (spectre continu jusqu'à 1 650 Å), et de la décharge dans l'hélium (spectre continu entre 600 et 900 Å, (25), on ne connaît comme source donnant un spectre continu dans l'ultraviolet lointain, que la décharge condensée dans un capillaire, découverte en 1924 par Lyman (26).

a) **Décharge condensée dans un capillaire.** — Le principe en est le suivant : un condensateur de forte capacité est déchargé dans un tube capillaire contenant un gaz à basse pression. A condition que la densité de courant soit suffisante on observe alors la production d'un spectre continu s'étendant très loin dans l'ultraviolet (on l'a observé jusqu'à 270 Å (27) et généralement accompagné d'un spectre de raies provenant du matériau constituant le capillaire.

Nous avons fait une étude approfondie de cette source dans le but théorique de rechercher le mécanisme de l'émission, et dans le but pratique d'essayer de mettre au point un type de lampe qui ne soit pas d'un maniement trop compliqué.

Signalons que d'autres auteurs ont déjà étudié cette question : Lyman et Schumann, qui utilisaient des capillaires de 1/4 mm. de diamètre pour compenser la faible capacité de leurs condensateurs, Anderson (28) et Finkelnburg (29) qui ont plus particulièrement étudié la répartition de l'énergie, mais seulement dans le visible et l'ultraviolet proche, Rathenau (27), Worley (30), Collins et Price (31), qui se sont surtout attachés à la résolution des problèmes pratiques. Nous verrons au cours de la discussion les résultats obtenus par ces auteurs.

1. Montage électrique. — Le même montage électrique (fig. 8) nous a servi pendant tout notre travail. Nous disposions d'une batterie de condensateurs C (1) d'une capacité totale de 3,75 μF pouvant être char-

(1) Nous sommes heureux de remercier ici le Bureau Scientifique de l'Armée pour l'amabilité avec laquelle il a mis cette batterie à notre disposition.

gée sous 40 000 volts à l'aide du transformateur T et du kénotron R. Nous n'avons d'ailleurs jamais dépassé 20 000 volts pour des raisons de sécurité. Le circuit de décharge comprend, en série, la lampe L, une résistance r et un éclateur dans l'air E. Cet éclateur a pour but de permettre aux condensateurs d'emmagasiner une énergie suffisante. S'il n'existait pas, la décharge s'amorcerait dans la lampe à une tension beaucoup trop basse (de l'ordre de grandeur de 1 000 volts). Il est avantageux que cet éclateur ferme le circuit rapidement.

La résistance placée dans le circuit est destinée à limiter le courant pour ne pas atteindre une valeur dangereuse. Il est d'autre part essentiel d'avoir un circuit de décharge présentant aussi peu de self que possible, car dès que le courant devient oscillant nous avons constaté une usure beaucoup plus rapide des tubes, et nous avons eu à

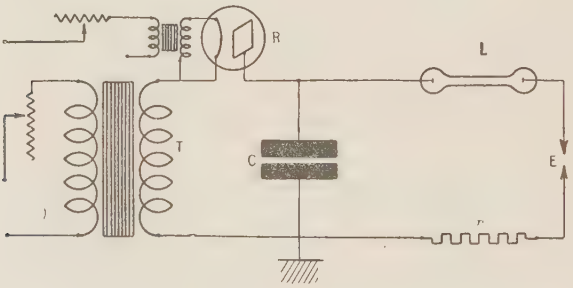

Fig. 8.

déplorer deux fois l'éclatement de la lampe. Remarquons que sur ce point notre avis est différent de celui de Anderson, qui utilise des décharges oscillantes (87 000 c/s). Worley utilise également des décharges oscillantes. Dans le but de diminuer la self, la résistance r est constituée par un bac contenant du sulfate de cuivre entre électrodes de cuivre. Cette résistance n'a jamais dépassé quelques ohms.

La mesure du courant présente une grande importance dans une étude de ce genre; il s'agit ici bien entendu du courant maximum. Cette mesure est délicate. Finkelnburg (32) utilise un procédé qui consiste à aimanter des barreaux magnétiques à l'aide du fort champ magnétique se trouvant au voisinage des conducteurs du circuit de décharge. Cette méthode est délicate à utiliser et nous n'avons pas pu nous procurer les matériaux magnétiques indispensables. Il existe d'autres procédés mettant en œuvre la mesure de la tension maximum prise aux bornes d'une faible résistance intercalée dans le circuit de décharge. L'un de ceux-ci consiste à charger un condensateur à travers une diode avec cette tension, et à mesurer la tension aux bornes du condensateur avec un voltmètre électronique. L'étalonnage d'un

tel appareil serait délicat et on ne peut guère s'attendre qu'à des mesures relatives. Une solution possible, à notre avis, aurait été l'utilisation d'un tube cathodique de construction spéciale ; la déviation, magnétique serait obtenue simplement par le champ magnétique au voisinage d'un conducteur du circuit. Cette méthode aurait l'avantage de ne réagir en rien sur le circuit de décharge.

En définitive nous avons simplement appliqué la tension à un oscillographe cathodique. Nous avons utilisé un oscillographe à post-accélération, très lumineux. Le balayage était déclenché par le phénomène lui-même.

Nous avons vérifié que les décharges étaient effectivement amorties (avec cependant quelques petites oscillations dans la queue de la courbe). La durée de la partie décroissante de la courbe d'intensité a été estimée, par comparaison avec un générateur HF, à 10^{-4} secondes au plus. On ne peut donc guère se tromper en admettant que la durée de la partie croissante de la courbe d'intensité ne dépasse pas 10^{-5} secondes.

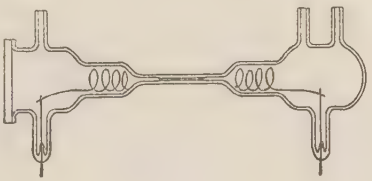

Fig. 9.

2. Lampes utilisées. — Nous avons fait la plupart de nos essais avec une lampe analogue à la lampe de Chalonge, mais sans circulation d'eau (fig. 9). Les électrodes sont en aluminium. La lampe est fermée par une fenêtre de quartz et l'observation se fait « en bout ». Le capillaire se change facilement par soudure. Avec ce type de lampe nous avons fait des essais sur des tubes de verre dont la longueur variait de 2 à 30 cm. et le diamètre de 1 à 10 mm. Nous avons également essayé sur cette lampe des tubes de silice et d'alumine raccordés au verre par picéinage. Cette lampe ne peut être utilisée sur un montage optique, car le remplacement du capillaire change le réglage optique (ce point est très important).

Nous avons donc essayé de mettre au point une lampe plus pratique. Nous nous sommes inspirés de la réalisation de Collins et Price, et nous l'avons perfectionnée en particulier en ce qui concerne le refroidissement et le montage des électrodes. Les électrodes A et B (fig. 10) sont extérieures. Pour éviter l'échauffement elles sont creuses et refroidies par circulation d'eau pour A, et l'air comprimé pour B. La pièce en verre R prend appui sur l'électrode A par le rodage $r1$, permet le raccord avec l'appareil par le rodage $r2$. et porte la fenêtre f. La deuxième pièce de verre R′ porte l'électrode B à l'aide du rodage $r'1$ et est elle-même maintenue dans A par le rodage $r'2$. Tous ces rodages ont une large surface pour assurer le refroidisse-

ment des pièces de verre par le contact avec les pièces métalliques. Les rodages sont picéinés. Les pièces A et B sont en aluminium pour éviter une pulvérisation trop abondante. L'électrode A est percée en bout d'un canal de 4 mm. de diamètre et 30 mm. de longueur. Ce canal rétréci est destiné à éviter une projection trop importante de particules sur la fenêtre *f*. L'électrode B est percée dans son axe sur toute la longueur ; à l'extrémité extérieure une fenêtre en verre est collée. Ce dispositif facilite le réglage optique. Le rodage R' est prolongé par un tube de verre cylindrique s'engageant jusqu'au fond de l'électrode A ; ce tube contient un deuxième tube intermédiaire en verre ou en silice *t*, dans lequel se trouve le capillaire *c*. L'étanchéité entre ces tubes est assurée avec du coton de verre. Le capillaire ayant une faible longueur (6 mm. dans certains cas) on a creusé une gorge à chaque extrémité pour maintenir le cordon de coton de verre.

Comme on le voit ce type de lampe permet en principe le change-

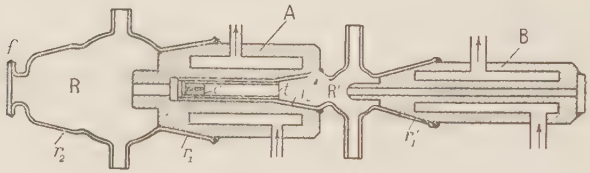

Fig. 10.

ment du capillaire sans déranger le réglage optique. Il suffit de retirer le rodage R' sans déplacer ni A, ni R. On enlève alors le tube *t* et on le remplace par un autre tout préparé avec un capillaire neuf à l'intérieur.

Les deux types de lampe que nous avons utilisés étaient munis de trois sorties, une pour un manomètre à mercure, une pour le pompage, et une pour le remplissage avec les gaz étudiés qui étaient renfermés dans des ballons.

Nous avons fait l'étude de ces lampes dans l'ultraviolet proche, c'est-à dire jusqu'à 1 900 Å environ. Nous avons constaté en essayant la deuxième lampe dans la région de Schumann que les conclusions que nous avions tirées de la première étude étaient valables pour cette région.

3. Méthode de mesure. — Nous avons fait l'étude de cette source par photométrie photographique : une lentille achromatique (quartz-fluorine) donnait de l'extrémité du capillaire une image sur la fente d'un spectrographe Hilger E 31. Une seule décharge suffit pour obtenir un spectre de densité convenable. On voit par ce simple fait que la brillance de cette source est considérable.

Nous avons étudié la répartition de l'énergie en prenant comme source de comparaison une lampe à hydrogène dont la répartition est connue (33). Mais certaines précautions sont nécessaires au point de vue photographique pour effectuer cette comparaison.

Supposons (ce que nous avons vérifié) que les courbes de noircissement des plaques utilisées aient une partie rectiligne suffisante, on peut écrire :

$$d = \gamma(\log et^p - \log e_0 t_0^p)$$

γ, p, et $e_0 t_0^p$ dépendant de la longueur d'onde λ et du mode d'illumination (décharge brève ou pose de durée relativement longue). La connaissance de ces trois quantités en fonction de λ, *dans le cas des décharges brèves*, nous permettrait de déterminer $\log e$ en fonction de λ, c'est-à-dire la répartition des éclairements dans le spectre dont on déduit simplement la répartition de l'énergie en tenant compte de la dispersion du spectrographe (29) (34).

Berg a montré (35) (36) que pour des temps de pose aussi faibles il n'y a pas d'écart à la loi de réciprocité, p est donc égal à 1. D'autre part nous pouvons facilement connaître γ en fonction de λ en faisant une série de spectres à temps de pose constant (1 décharge) avec des affaiblisseurs connus. Il nous reste donc à déterminer $\log e_0 t_0^p$ en fonction de λ. Cette quantité est l'abscisse du point de rencontre de l'axe des luminations avec la droite prolongeant la partie rectiligne de la caractéristique. En toute rigueur on ne peut l'obtenir que par l'étude du spectre fourni par une source de répartition connue et fonctionnant dans les mêmes conditions. Ceci est impossible ici car il n'existe pas de source de répartition connue ayant une telle brillance. Mais ce sont seulement les rapports des quantités $e_0 t_0^p$ pour des longueurs d'onde différentes qui nous intéressent ; en effet nous ne cherchons que la répartition de l'énergie en valeur relative. Nous faisons l'hypothèse, justifiée par les résultats obtenus, que ces rapports de seuil ne dépendent pas du mode d'exposition, c'est-à-dire que la sensibilité absolue des plaques peut varier mais que le rapport de la sensibilité pour une certaine longueur d'onde à la sensibilité pour une autre longueur d'onde ne varie pas avec le mode d'exposition. Cette hypothèse s'appuie en partie sur des résultats donnés par Webb (37) et déjà utilisés (36). On peut facilement obtenir $\log e_0{}'^p_0$ en lumière continue avec la lampe à hydrogène dont la répartition est connue (33).

En ce qui concerne les plaques Superfulgur sensibilisées, en lumière continue (lampe à hydrogène) on retrouve des résultats connus. Le γ est approximativement constant entre 2 300 Å (limite de nos déterminations) et 3 100 Å avec des variations inférieures à 10 o/o autour de la valeur 1,4 ; il se produit un minimum à 3 300 Å (1,2) et ensuite le γ croît pour atteindre la valeur 1,95 à 4 400 Å.

Le γ' suit des variations parallèles et p est constant et égal à 0,8 à 5 o/o près de 2 300 à 4 400 Å. En lumière brève (décharge) le γ suit des variations parallèles tout en étant plus faible (1 au lieu de 1,4 dans le palier). Le lot de plaques utilisé avait d'ailleurs un contraste nettement inférieur au contraste habituel des Superfulgur.

En ce qui concerne les plaques Q1, en lumière continue, le γ croît légèrement de 2 200 à 2 500 Å, est constant et égal à 0,97 de 2 500 à 3 200 Å, puis croît, passe par un maximum (1,7) à 3 600 Å et redécroît pour atteindre 1,5 à 3 900 Å. Le γ' suit des variations parallèles et p est constant et égal à 0,8. En lumière brève, moyennant certaines précautions pour éviter la surexposition dans la région visible du spectre, on observe des variations de γ parallèles à celles observées en lumière continue, mais avec des valeurs absolues plus faibles (0,75 dans le palier).

Les courbes représentant $\log e_0 t_0^p$ en fonction de λ sont très différentes pour les deux types de plaques. Pour les plaques Q1 cette quantité croît de 2 300 à 4 000 Å avec un palier de 2 500 à 3 100 Å. Pour les plaques sensibilisées $\log e_0 t_0^p$ décroît de 2 300 à 4 000 Å avec deux minima correspondant à des variations dans l'absorption du salicylate ainsi que nous l'avons vérifié directement.

Les courbes de répartition obtenues avec les deux types de plaques concordent à 15 o/o près environ, ce qui, vu les différences considérables dans les propriétés des plaques, constitue une bonne justification de la méthode employée.

En ce qui concerne les autres expérimentateurs, Anderson étudie la répartition de l'énergie par comparaison avec une lampe à filament de tungstène à l'aide d'un thermocouple. Ce procédé nous paraît très délicat à utiliser avec des éclairements aussi brefs que ceux dont il s'agit. Finkelnburg utilise la spectrophotométrie photographique pour faire la comparaison avec le spectre de l'arc au charbon.

4. Résultats expérimentaux. — Nos mesures peuvent se résumer comme suit :

Spectre continu. — α) Pour des densités de courant suffisamment faibles (20 000 à 120 000 A/cm²) et des tubes de 1 mm. de diamètre et 50 mm. de longueur, l'émission lumineuse en intensité et en répartition énergétique spectrale entre 2 200 et 4 000 Å ne dépend ni de la pression ni de la nature du gaz (à $\pm$ 5 o/o). Elle est en particulier la même pour l'argon et pour l'hélium si différents au point de vue des luminosités produites par rencontre d'ondes de choc (36). Nous avons fait varier la pression de 2 à 80 Torr et nos essais ont porté sur les gaz suivants : air, N_2, H_2, He, Ar, Kr, Xe.

β) Dans les conditions précédentes la valeur de $\frac{\partial E}{\partial \nu}$ décroît de 4 000 Å

à la limite de nos déterminations (2 200), étant environ 4 fois plus faible à cette longueur d'onde qu'à 4 000 Å.

γ) Pour des densités de courant de 15 000 A/cm², et des tubes de 3,5 mm. de diamètre et 100 mm. de longueur, le spectre continu est encore intense. On constate une invariance avec la pression si celle-ci n'est pas trop faible (supérieure à 3 Torr). La répartition de l'énergie est la même pour les différents gaz (He, Ar, Kr, Xe, H^2) avec des écarts de ± 10 o/o, mais l'intensité absolue du rayonnement change un peu avec la nature du gaz. La répartition trouvée est la même que celle obtenue avec des tubes de 1 mm.

δ) Pour des tubes de 10 mm. de diamètre et 300 mm. de longueur le spectre continu, encore intense dans la région du proche ultra-violet, est limité du côté des courtes longueurs d'onde. L'effet de pression est notable, et les différences d'émission entre les gaz, importantes. Les gaz rares (Kr, Xe, Ar) forment un groupe à part donnant un spectre continu 5 à 7 fois plus intense que les gaz ordinaires (N_2, H_2).

ε) Nous avons monté en série dans la même lampe deux tubes de 2 mm. de diamètre, l'un de 10 mm. de longueur, l'autre de 100 mm., observés en bout. Dans les mêmes conditions on constate pour les faibles densités de courant une différence notable entre les spectres obtenus, le continu le plus intense étant évidemment celui du tube le plus long. Cette différence diminue à mesure que la densité de courant augmente, ce qui montre que la réabsorption devient de plus en plus importante.

Spectre de raies. — ζ) A condition que la densité de courant soit suffisante les raies observées sont celles du matériau constituant le capillaire, les propriétés particulières de chaque gaz n'intervenant pas.

Conditions électriques de la décharge. — η) Le courant maximum est indépendant de la pression, de 5 à 50 Torr, et de la nature du gaz (sauf pour l'hélium et l'hydrogène qui sont un peu plus conducteurs) à condition que la densité de courant soit suffisante, c'est-à-dire supérieure à 10 000 A/cm² (tubes de 1 mm. et 3,5 mm.).

Influence de la nature du capillaire et son usure (les essais ont été faits sur des capillaires ayant 6 mm. de longueur et 8/10 de millimètre de diamètre à l'origine) :

θ) Pour des décharges de faible puissance (10 000 à 15 000 A/cm²) le fond continu est plus intense avec un tube de silice qu'avec des tubes d'alumine fondue ou de béryl. La magnésie fondue et la zircone donnent des spectres continus très faibles.

ι) Pour des décharges de forte puissance (100 000 A/cm²) l'alumine et la silice viennent en tête, puis le béryl, la magnésie et la zircone.

κ) Au point de vue de l'usure l'alumine est le matériau le plus avantageux. Après 700 décharges de puissance moyenne (50 000 A/cm²) le continu est encore à peu près le même jusqu'à la limite

d'absorption de l'oxygène de l'air. Après 1 500 décharges son intensité a diminué, mais il est encore utilisable. Avec la silice et le béryl le continu baisse nettement au bout de 150 décharges, et à partir de 370 il est difficile d'observer les bandes de l'oxygène (avec le spectrographe à prisme Hilger dont la dispersion est relativement grande dans cette région). Avec la magnésie les bandes disparaissent pour

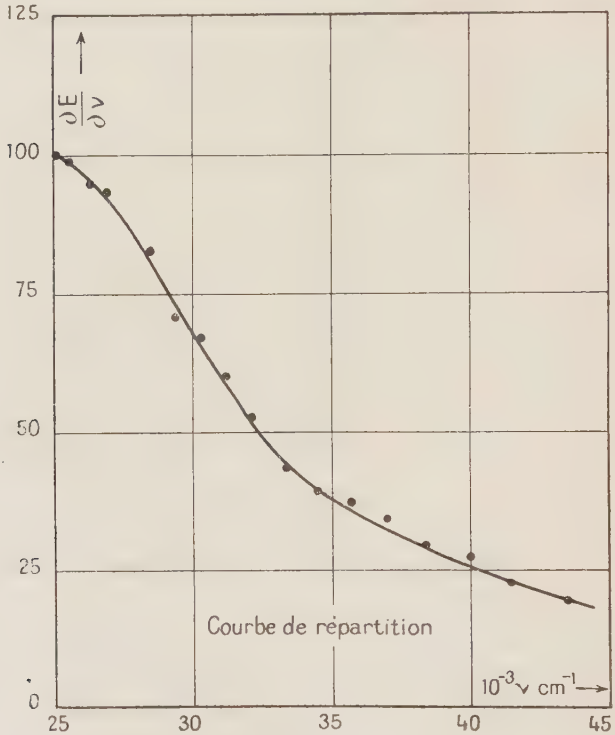

Fig. 11.

100 décharges. Enfin avec la zircone il est difficile de les obtenir quelle que soit la puissance.

λ) La zircone et le béryl donnent une poussière en gros grains noirs, et la paroi intérieure du tube capillaire est salie par cette poussière. La magnésie, la silice, et l'alumine donnent des dépôts pulvérulents blancs.

Nous avons essayé également la glucine qui donne des résultats moins bons que l'alumine, et le corindon qui donne des résultats analogues à ceux de l'alumine fondue.

Il est évident que la structure de l'échantillon utilisé a une grosse importance (et à ce point de vue notre glucine n'était pas de premier choix). Néanmoins il est probable que les matériaux comme la zircone et le béryl ne résistent pas au choc thermique de la décharge, la zircone se dissociant d'ailleurs dans le vide malgré son point de fusion élevé. Ils se fendillent et se dispersent en fragments, ce qui

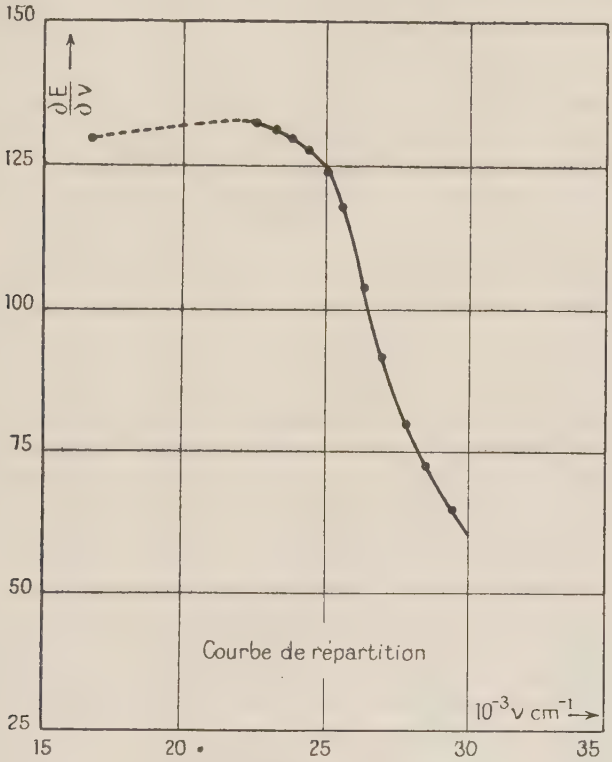

Fig. 12.

explique leur usure rapide et la formation d'une poussière en gros grains. Au contraire la silice et l'alumine résistent bien au choc thermique. Il se produit seulement une évaporation beaucoup plus active pour la silice que pour l'alumine (F : 1 400° C et 2 050° C, E : 2 230° C et 2 700° C), ce qui explique l'usure rapide de la première. L'alumine semble donc être le matériau le plus avantageux.

Répartition de l'énergie. — ν) La courbe de répartition (fig. 11) présente la forme indiquée plus haut (paragraphe β), $\frac{\partial E}{\partial \nu}$ ayant une tendance à être constant au voisinage de 4 000 Å (25 000 cm^{-1}).

Finkelnburg trouve un $\frac{\partial E}{\partial \nu}$ indépendant de ν de 4 000 à 6 500 Å (environ 15 000 cm^{-1}). Anderson trouve également un $\frac{\partial E}{\partial \nu}$ indépendant de ν de plus de 6 000 à 4 000 Å, et ensuite une chute jusqu'à 3 400 Å, limite de ses déterminations (fig. 12). Notre courbe se raccorde donc à la sienne et nous pouvons admettre que la courbe d'ensemble présente une partie horizontale de 6 500 à 4 000 Å, avec ensuite une décroissance dans l'ultra-violet. Anderson a tracé la courbe de $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ en fonction de λ et a trouvé qu'une large portion coïncidait avec celle du corps noir à 10 000° K, les décharges étant cependant 4 fois plus brillantes que le corps noir. Cette comparaison intéressante pour l'éclairagisme..., etc., n'aide en rien l'explication du mécanisme, car au delà de 4 000 Å les deux courbes sont nettement différentes.

5. Discussion. — Remarquons d'abord que l'énergie d'excitation est trop forte pour que le mécanisme de l'émission soit d'origine moléculaire. Le spectre pourrait alors être soit d'origine thermique, soit un spectre de freinage d'électrons. Rathenau admet que ces deux mécanismes participent simultanément à l'émission lumineuse. Finkelnburg pense qu'il s'agit uniquement d'un spectre de freinage.

Dans cette dernière hypothèse on peut donner une explication de l'allure des phénomènes. Finkelnburg s'appuie sur une théorie de Unsöld (38) qui a d'ailleurs été faite pour des cas différents (lampe à vapeur de mercure à haute pression, étincelle sous l'eau), mais où la densité de courant est toujours grande. En supposant donc que le mécanisme responsable de l'émission est le freinage d'un électron dans le champ d'un ion, ou la capture de l'électron par cet ion, et en faisant l'hypothèse de l'existence d'un équilibre thermique pour pouvoir appliquer la distribution de Boltzman des particules entre les diverses énergies, cette théorie donne bien une répartition de l'énergie $\frac{\partial E}{\partial \nu}$ indépendante de ν. Elle est encore valable même s'il y a dans le plasma des particules de températures différentes à condition que l'équilibre soit réalisé pour chaque espèce de particules, hypothèse que nous pouvons faire dans le cas des décharges. Cette théorie rend donc bien compte quantitativement de la partie horizontale de la courbe de répartition (Finkelnburg n'a étudié que cette région).

Dans l'ultra-violet on doit s'attendre à une descente et même à l'apparition de maxima distincts. En effet, si le spectre est composé de la superposition d'un spectre de freinage et d'un spectre de recombinaison ce dernier donne lieu à l'émission d'un continu avec des limites de séries, qui se recouvrent. Or dans l'ultra-violet le nombre des limites diminue, l'intensité doit donc baisser. Ici encore l'expérience est en accord qualitatif avec cette remarque.

Mais la théorie de Unsöld prévoit un effet de pression, l'intensité devant être proportionnelle à la pression. En effet, cette dernière règle le nombre total de particules qui sont dans l'état de base. Nous pensons que le calcul de Unsöld qui conduit à $\frac{\partial E}{\partial \nu} = \text{const.}$ est exact, mais que l'émission du spectre continu étant due aux inter-actions des ions positifs et des électrons, l'intensité ne doit dépendre que du nombre de ceux-ci. Et ce nombre ne dépend que des caractéristiques électriques de la décharge (courant, potentiel, constante de temps). Or sous haute tension, une fois la décharge amorcée, tant que l'émission du spectre et par conséquent l'ionisation sont fortes, le potentiel aux bornes de la décharge est relativement faible, et les conditions électriques ne dépendent plus de la décharge. La résistance de celle-ci est en effet faible devant les autres résistances du circuit, en particulier celle que nous mettons en série pour rendre la décharge apériodique. Nous avons d'ailleurs vu au paragraphe η que le courant était indépendant de la pression et de la nature du gaz. L'émission lumineuse ne pourrait donc varier que si les interactions mêmes qui lui donnent naissance manquaient à se produire.

On voit qu'en admettant que la théorie de Unsöld s'applique ici, nous pouvons expliquer au moins qualitativement l'allure des phénomènes. Mais les résultats obtenus en changeant la nature du matériau constituant le capillaire font entrevoir la possibilité d'une explication différente.

Un changement de la nature de ce matériau ne doit pas avoir d'influence sur les conditions électriques de la décharge, la résistance électrique de celle-ci restant toujours faible. Par contre elle modifie certainement la pression réelle du milieu dans lequel se produit l'émission. Cette pression instantanée serait très forte comparativement à celle du gaz avant la décharge. On peut faire un calcul grossier en admettant que la matière perdue par le capillaire dans une décharge est entièrement transformée en vapeur qui reste dans le capillaire pendant la décharge. Dans ces conditions on trouve que pour un tube de silice la pression serait de plusieurs atmosphères. Ceci n'a rien d'étonnant si on songe que deux lampes ont explosé au cours de ce travail. Il faudrait donc admettre que le mécanisme d'émission que nous avons envisagé ne peut se produire avec un rendement suffisant qu'à des pressions déjà élevées. Ce raisonnement s'appuie en particulier sur les remarques expérimentales suivantes : 1) la zircone, réfractaire (F 2 700° C, E 4 300° C) donne un continu faible, même pour de fortes densités de courant ; 2) la silice, volatile (F 1 400° C, E 2 230° C) donne un continu déjà intense pour de faibles densités de courant. L'invariance signalée précédemment s'expliquerait alors facilement, le changement, même notable (1 à 80 Torr), de la pression du gaz, ne modifiant pas ou peu la pression réelle dans

la décharge, celle-ci ne dépendant que du matériau constituant le capillaire et de la densité du courant. L'invariance avec la nature du gaz ne serait également qu'une apparence, la pression du gaz étant très faible devant celle de la vapeur du matériau constituant le capillaire. On conçoit que dans ces conditions l'émission thermique par les particules du capillaire puisse ne pas être négligeable, et l'existence simultanée des deux mécanismes d'émission paraît probable.

D'autres expériences, qui auraient dépassé le cadre de ce travail, sont nécessaires pour trancher définitivement cette question, mais d'ores et déjà les résultats précédents permettent d'affirmer que la vapeur du capillaire joue un rôle important.

D'autre part, le fait que les gaz rares, dans les décharges les moins condensées (tubes de 10 mm. de diamètre), émettent un spectre continu plus intense que celui des autres gaz est à rapprocher des résultats analogues trouvés par Laporte (39) dans le cas de décharges encore moins puissantes, et par Vogel (40) et Mme Herman (41) dans les décharges non condensées. Dans ce dernier cas l'origine du spectre doit être moléculaire (41). Nous pensons donc que nos décharges les moins condensées représentent le stade intermédiaire entre l'émission de freinage et l'émission moléculaire, qui y seraient coexistantes.

Un autre cas intéressant de décharge où la densité de courant n'est généralement pas très élevée est l'étincelle ordinaire. On sait que l'étincelle émet toujours un certain fond continu, mais que celui-ci est faible ; cela est dû à ce que le canal de la décharge augmente de section quand la densité électrique atteint une certaine limite (42). Pour obtenir donc un fond continu intense dans le cas d'une étincelle non canalisée par un capillaire, il faut augmenter la pression du gaz environnant qui s'oppose alors à l'élargissement du canal (43). On peut également, dans le même but, réduire l'écartement des électrodes tout en gardant le même potentiel de décharge, grâce à un éclateur en série ; l'étincelle, à énergie égale, est alors de volume plus faible et l'émission lumineuse présente un fond continu plus intense.

Rappelons également que le freinage électronique intervient certainement dans l'émission lumineuse des fils explosés d'Anderson (44). Le mécanisme moléculaire, discuté par Vaudet (45), est peu vraisemblable, étant donné les fortes énergies d'excitation mises en jeu.

6. Conclusion. — Le spectre continu produit par cette source est couramment utilisé dans des études d'absorption dans l'ultraviolet lointain Citons par exemple les nombreux travaux de Price (nous en verrons un certain nombre au cours de la discussion sur le spectre d'absorption des acides halogénés). Cet expérimentateur opère d'ailleurs dans des conditions différentes des nôtres. Son spectrographe a une grande dispersion (2,3 Å par millimètre) ; il n'y a aucune matière interposée sur le trajet de la lumière, la source étant placée juste

devant la fente. Il peut ainsi opérer à des longueurs d'onde beaucoup plus basses que celles qui nous sont accessibles. En revanche il ne peut étudier que des gaz qu'il doit admettre dans le corps même du spectrographe, et dans ces conditions il ne peut s'agir que d'études qualitatives. Avec une telle dispersion il faut d'ailleurs un grand nombre de décharges pour faire un spectre (de l'ordre du millier au moins).

Rappelons que, dans l'air avec une lentille de projection et le spectrographe Hilger E 31, une décharge suffit pour faire un spectre utilisable photométriquement : c'est-à-dire que ce spectre peut encore être affaibli avec des grilles pour faire l'étalonnage de la plaque.

Avec notre appareil pour la région de Schumann, 10 décharges sont nécessaires à condition que le capillaire soit neuf. Or nous devons faire 10 spectres sur une plaque, c'est-à-dire 100 décharges. Malheureusement au bout de 100 décharges le diamètre du capillaire a légèrement augmenté et l'intensité n'est plus exactement la même, la différence étant visible à l'œil nu sur la plaque (densité passant de 1 à 0,8 par exemple). Trois solutions sont possibles pour remédier à ce défaut : 1) utiliser du premier au dixième spectre un nombre de décharges croissant en vue de compenser l'usure du capillaire. Ce procédé n'est guère rigoureux ; 2) partager le faisceau lumineux en deux, l'un traversant l'absorbant, sans que l'autre le traverse, et juxtaposer les deux images sur la fente du spectrographe. Comme ce dernier est approximativement stigmatique on obtiendra deux spectres juxtaposés. Mais ce procédé est difficile à mettre en œuvre car la hauteur utile de la fente est faible (2 mm.) et il ne faut pas que les deux images empiètent l'une sur l'autre ; il faut donc des systèmes optiques bien corrigés des aberrations chromatiques, et de plus le réglage doit être très délicat. Nous n'avons pas essayé jusqu'ici ce montage par crainte de pertes de lumière. 3) On peut se contenter de changer le capillaire. Mais remarquons que le diamètre de la source est de 1 mm. et que dans ce montage l'image de la source sur la fente est égale à la source. Il y a donc dans le spectre une partie étranglée (la longueur d'onde de cette partie correspondant à la mise au point exacte) dont l'épaisseur est de 1 mm., à condition que l'image nette de la source soit bissectée *exactement* par la fente. Si le décalage atteint 0,5 mm. la fente est tangente à l'image et la partie étranglée a une épaisseur nulle. On voit donc avec quelle précision est définie la position du capillaire pour que le spectre soit correct. Il est évident qu'on ne peut atteindre une telle précision sans un montage très soigné au point de vue mécanique. En ce qui nous concerne nous n'avons jamais pu changer le capillaire sans déranger le réglage optique et sans être obligé de le refaire, ce qui est un travail assez long que l'on ne peut pas faire plusieurs fois au cours d'une expérience. La même difficulté s'est présentée avec l'étincelle

dans le vide. Si le dispositif optique était absolument corrigé de l'aberration chromatique jusque dans le visible (miroirs) on pourrait faire le réglage à l'œil nu sur la fente, car un petit tube oblique dont l'extrémité est fermée par une glace permet de voir celle-ci.

Les autres expérimentateurs ont toujours placé cette source près de la fente. Dans ces conditions le capillaire est largement compris dans le cône délimité par la fente et la partie utile du réseau. On diminue évidemment l'ouverture mais le réglage est grandement facilité. Naturellement un tel montage restreint beaucoup le champ d'utilisation de l'appareil. Il devient difficile de placer une cuve d'absorption et l'étude des liquides dans une cuve en coin devient impossible, à moins de mettre au point un microappareillage certainement, délicat.

b) **Etincelle entre électrodes de tungstène, dans l'azote.** — Nous avons essayé également l'étincelle entre électrodes de tungstène, utili-

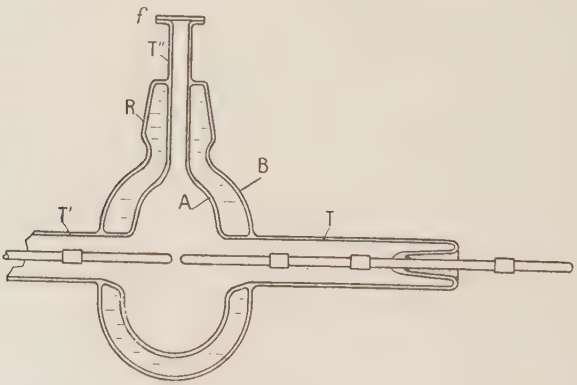

Fig. 13.

sée par Servant (46). La lampe que nous utilisons (fig. 13) ne diffère de celle décrite par cet auteur que par quelques modifications de détail concernant d'une part le remplissage et d'autre part l'allongement du tube T'' portant la fenêtre *f*, dans le but d'éviter une projection trop intense de particules sur cette dernière. Cette lampe est constituée par une ampoule A entourée d'une deuxième ampoule B. Dans l'intervalle entre les deux ampoules on fait circuler de l'eau destinée à assurer le refroidissement. Les électrodes, en tungstène de 5 mm. de diamètre, sont soudées à l'extrémité des tubes latéraux TT'. La lampe tout entière est construite en verre. Elle est raccordée à l'appareil à l'aide du rodage R dans l'enceinte extérieure B. Le gaz utilisé doit naturellement être transparent dans l'ultraviolet lointain. Nous avons essayé l'azote et l'hélium. L'étincelle éclatant plus facile-

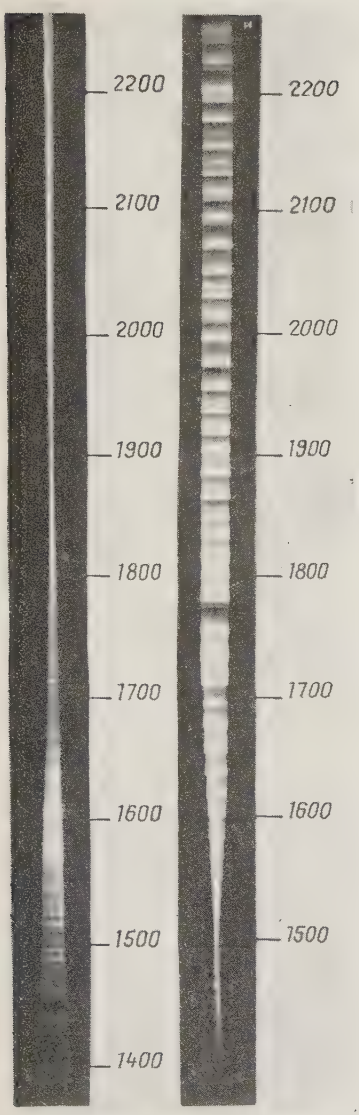

Fig. 7.

Fig. 6.

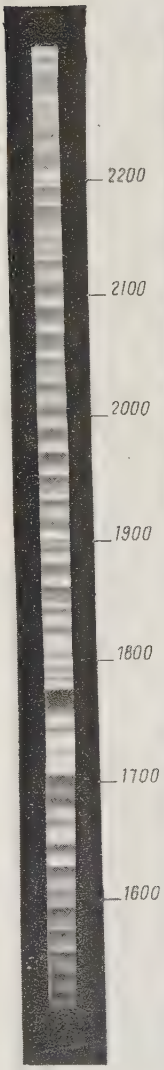

Fig. 15.

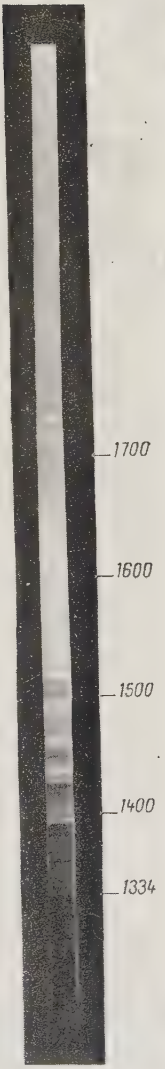

Fig. 14.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

ment dans le premier, c'est lui que nous avons conservé. Avant de sceller l'ampoule nous avons distillé un peu de potassium pour fixer l'oxygène et les traces de vapeur d'eau qui pourraient y rester après le remplissage. La pression de l'azote est de 1/3 d'atmosphère environ, pour éviter que l'augmentation de pression due à l'échauffement ne fasse éclater la lampe. La distance entre les électrodes est de 3 mm., ce qui facilite le réglage optique. L'alimentation est réalisée à l'aide d'un transformateur haute tension (20 000 volts) chargeant un condensateur de quelques centièmes de μF. Cette lampe est brillante et son utilisation est très commode.

Le spectre obtenu est très riche en raies (47) (48), mais les mesures photométriques sur des raies sont délicates et nous n'avons pas utilisé cette lampe pour nos mesures d'absorption. Elle aurait un emploi tout indiqué pour fournir un spectre d'étalonnage en longueur d'onde très intéressant. Dans ce but nous avons prévu sur la tourelle T2 un rodage latéral r' (fig. 2, p. 4), le faisceau lumineux étant renvoyé dans l'axe de l'appareil au moyen d'un miroir m manœuvré par le rodage r''.

c) **Lampe à décharge non condensée.** — Finalement, nous avons monté sur notre appareil une lampe ordinaire de Chalonge munie d'un rodage conique pour la raccorder, et d'une fenêtre de fluorine pour laisser passer l'ultraviolet lointain. Le diamètre du tube à décharge étant de 6 mm. le réglage optique est très facile.

Cette lampe comporte un piège à air liquide. Elle est d'autre part reliée à la canalisation de pompage et à deux ballons contenant, l'un de l'hydrogène, l'autre du gaz carbonique. Un jeu de robinets permet de la remplir (à basse pression bien entendu) avec l'un ou l'autre de ces gaz. Quand nous utilisons le CO_2, nous mélangeons ce dernier avec de l'hydrogène (quelques o/o de CO_2 seulement), car, pur, son absorption est trop forte. Quand nous utilisons l'hydrogène seul, le piège à air liquide permet d'entraîner les restes de CO_2, de vapeur d'eau, et le dégazage des électrodes.

Les longueurs d'onde des raies du spectre de l'hydrogène (fig. 14) (voir planche ci-contre) ont été prises dans un travail de Lyman (49).

Avec le CO_2 le spectre obtenu est le spectre de bandes de l'oxyde de carbone (fig. 15). Les longueurs d'onde ont été prises également dans un travail de Lyman (50).

Comme nous n'avons étudié que des bandes d'absorption continues nous n'avions pas besoin d'une grande précision dans la détermination des longueurs d'onde. Il n'a pas été utile ici d'employer la lampe à électrodes de tungstène. Pour repérer les longueurs d'onde dans le spectre continu de la lampe à hydrogène (jusqu'à 1 650 Å) nous avons simplement ajouté quelques traces de CO_2 à l'hydrogène au moment de faire le dernier spectre sur la plaque.

Cette lampe est alimentée par le procédé habituel. Le courant est de 150 milliampères et le temps de pose de 1 minute, la mesure étant faite avec un compte-secondes au 1/5 de seconde. On a vérifié sur chaque plaque la constance de l'intensité en faisant un spectre sans absorbant à chaque extrémité de la plaque.

F. — Cuves.

Le problème des cuves est assez complexe et nous ne nous occuperons ici que des cuves destinées aux gaz.

Les fenêtres ne peuvent être faites qu'en fluorine ou en fluorure de lithium. Or ces deux corps sont chimiquement assez fragiles. Nous avons constaté que le fluorure de lithium était légèrement attaqué, par ClH en particulier (peut-être y a-t-il une influence combinée de ClH, de traces de vapeur d'eau, et du rayonnement ultraviolet ?). Le dépôt formé s'enlève facilement par frottement et la fenêtre recouvre toute sa transparence. Ce phénomène est différent de la perte de transparence observée par les autres auteurs (51) (52) et par nous-même sous l'influence du rayonnement ultraviolet de courte longueur d'onde. Celle-ci est en effet un phénomène beaucoup plus lent et qui se produit en profondeur, car le repolissage des fenêtres ne leur redonne pas toute la transparence qu'elles avaient perdue. Nous n'avons d'ailleurs pas observé ce dernier phénomène sur les lentilles mais seulement sur les fenêtres de la cuve et sur celle de la lampe. Il semble donc s'agir d'une action chimique, mais l'explication semble encore maintenant bien délicate à trouver. Contre une attaque chimique superficielle on pourrait toujours préserver les fenêtres en évaporant à leur surface une couche de silice suffisamment mince pour être transparente dans l'ultraviolet lointain. Nous n'avons pas eu besoin d'utiliser ce procédé, les fenêtres de fluorine que nous avons utilisées résistant très bien à ClH, BrH et IH.

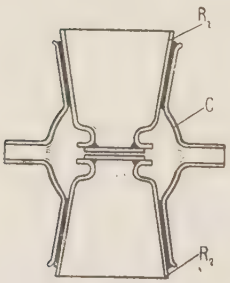

Fig. 16.

Nous avons collé ces fenêtres sur des cuves en pyrex, au moyen de picéine. Nous avons également vérifié qu'il n'y avait pas d'attaque de la picéine, et d'ailleurs nous avons fait circuler le gaz, comme nous le verrons plus loin.

Les cuves que nous avons utilisées sont au nombre de 3. Elles ont respectivement 50, 5, et 1 mm. d'épaisseur. La cuve de 1 mm (fig. 16) est formée de deux rodages coniques R1 et R2 portant des collerettes

sur lesquelles sont collées les fenêtres, et qui s'emboîtent dans le corps C. On colle d'abord les fenêtres sur R1 et R2. Puis on colle un des deux rodages, R1 par exemple, sur C. Ensuite on colle R2, et pendant que la picéine est encore chaude, on le tourne en observant les images d'une source éloignée données par réflexion sur les deux fenêtres. On immobilise évidemment R2 dans la position où ces images sont confondues. On peut corriger ainsi les petits défauts de rodage qui rendraient la cuve non parallèle. On mesure l'épaisseur de la cuve, de l'extérieur, avec un palmer et des cales.

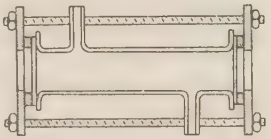

Fig. 17.

Le collage et la mesure des autres cuves ne présentent pas de difficultés. Le diamètre utile des fenêtres est de 15 mm. environ.

Nous avons effectué le nettoyage des fenêtres en les lavant successivement avec du toluène et de l'alcool méthylique ; un nettoyage mécanique très soigné (avec du papier Joseph) est indispensable pour finir. Il est peu prudent d'appliquer de trop fortes pressions sur les fenêtres dans le sens qui tend à les décoller. Pour les cuves de 50 et 5 mm nous maintenons les fenêtres avec un système de deux plaques et trois tiges filetées (fig. 17) qui éviterait un décollage trop brutal en cas de surpression excessive. Nous n'avons d'ailleurs jamais eu d'accident.

Fig. 18.

Ces cuves sont munies de deux tubes pour faire circuler le gaz. Ces deux tubes sont reliés à une canalisation coaxiale qui en même temps supporte la cuve (fig. 18). A l'extrémité supérieure (fig. 19) la canalisation est picéinée dans une pièce de laiton reliée à l'appareil par une membrane M et supportée par trois vis calantes V. Ces vis permettent de régler la cuve en hauteur et en orientation de façon à la placer sur le faisceau lumineux. Le réglage en orientation autour d'un axe vertical

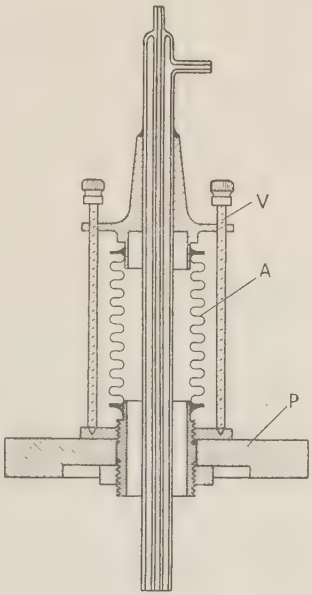

Fig. 19.

ayant été fait au moment du picéinage. Cet ensemble est solidaire du couvercle P qui s'adapte à la partie supérieure de la chambre d'absorption C. Nous avons toujours vérifié soigneusement que la cuve était bien réglée, afin de ne pas diaphragmer le faisceau (surtout avec la cuve de 50 mm.).

G. — Préparation et purification des gaz.

On sait que des traces d'impuretés peuvent avoir une absorption énorme dans l'ultraviolet, et plus particulièrement l'ultraviolet lointain. Il est donc très important d'avoir des corps chimiquement aussi purs que possible. Nous avons utilisé pour les préparations et les distillations les méthodes dont Vodar donne une description détaillée (53). Nous n'en dirons que quelques mots, en nous étendant néanmoins un peu plus en ce qui concerne BrH et IH.

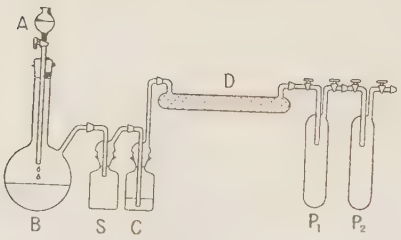

Fig. 20.

Toute la verrerie a été soigneusement lavée avant soudure ou assemblage, au moyen d'acide sulfurique concentré chaud (nous avons également employé la soude concentrée chaude), d'acide chlorhydrique et d'eau distillée. On l'a séchée avec un courant modéré d'air comprimé.

Les rodages sont paraffinés; les robinets sont vaselinés, car les hydracides attaquent la graisse. Le mercure des manomètres a été nettoyé au préalable avec de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, de l'eau distillée, et nous l'avons séché avec du papier Joseph.

Nous avons réduit le nombre des produits chimiques utilisés au minimum, préférant faire des purifications physiques plus soignées et éliminer ainsi des produits dont les circonstances actuelles rendent la fabrication et la purification incertaines. Les produits utilisés ont toujours été des produits RP Prolabo.

a) **Préparation de ClH.** — Ce gaz a été préparé en suivant la même technique que celle utilisée par Vodar (53), par déshydratation d'une solution aqueuse commerciale saturée, par l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'appareil est représenté figure 20. La solution d'acide chlorhydrique se trouve dans le ballon B. L'acide sulfurique est dans l'ampoule A. Le gaz formé passe dans un flacon de sécurité S, un barboteur à

acide sulfurique concentré C, et une colonne desséchante D. Nous n'avons pas voulu utiliser l'anhydride phosphorique comme desséchant, car ce dernier donne avec ClH des composés colorés en brun ; ces derniers qui sont probablement des chlorures de phosphore peuvent avoir une tension de vapeur non négligeable. La colonne desséchante était simplement remplie de ponce imbibée d'acide sulfurique. Le gaz arrive ensuite dans deux pièges P1, P2. On le condense dans P2 en utilisant de l'air liquide. La préparation est très rapide et on peut obtenir 250 g. de ClH en 1 heure.

b) **Préparation** de BrH et IH. — Les appareils et le procédé utilisés sont les mêmes pour BrH et IH.

Nous avons éliminé les méthodes de préparation de BrH faisant appel à la décomposition par le brome de composés hydrogénés, à

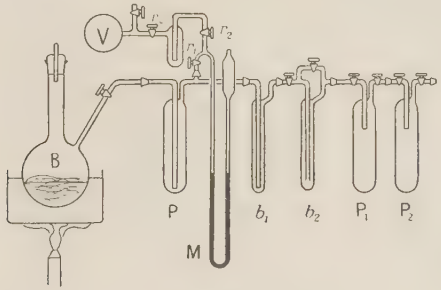

Fig. 21.

l'hydrolyse des composés bromés des métalloïdes, et à la synthèse directe. Ces méthodes sont compliquées et lentes. On trouvera des renseignements à leur sujet dans les travaux de Guye et ses élèves, en particulier E. Moles (54).

Nous utilisons l'action de l'acide phosphorique sur le bromure de potassium. Cette préparation a été employée par un certain nombre d'auteurs, comme Reiman (55) ; Goodeve et Taylor, dont nous verrons plus loin les travaux sur BrH et IH, l'ont également utilisée.

Le bromure de potassium (ou l'iodure dans le cas de IH) est placé dans le ballon B (fig. 21). L'acide est obtenu en ajoutant de l'anhydride phosphorique à l'acide commercial jusqu'à obtention d'une pâte épaisse. Il faut d'ailleurs faire tiédir celle-ci pour pouvoir la vider dans le ballon. Ce dernier étant fermé, on fait le vide dans tout l'appareil pour éviter l'oxydation de BrH ou de IH, et on chauffe doucement le bain de sable sur lequel repose le ballon. La température ne doit pas dépasser 100°, sinon la dissociation, surtout en ce qui concerne IH, serait trop importante. D'ailleurs dans le cas de IH

il se produit toujours un peu de dissociation et des paillettes d'iode apparaissent sur les parois du ballon. Le manomètre M permet de surveiller la pression. Le gaz passe d'abord dans un premier piège P refroidi à une température supérieure à la température de liquéfaction (— 68°7 pour BrH et — 36° pour IH). Ce piège retient la vapeur d'eau, l'anhydride phosphorique, et les bromures (ou iodures) de phosphore qui auraient pu se former, ainsi bien entendu que le brome et l'iode. Les parois se recouvrent rapidement d'un dépôt rouge dans le cas de BrH et violet pour IH. Le gaz passe ensuite dans deux barboteurs contenant le même corps liquéfié, un premier barboteur b_1 dans lequel le tube amenant le gaz est largement ouvert, et un deuxième barboteur b_2 dont le tube d'amenée se termine en pomme d'arrosoir. Ce procédé de purification est remarquable ; un seul barbotage fait de cette façon équivaut à plusieurs distillations. Les barboteurs sont plongés dans des mélanges réfrigérants, mais seulement jusqu'au niveau voulu pour le liquide à l'intérieur. Le gaz est enfin rassemblé dans le piège P_2 qui, lui, plonge entièrement dans le mélange réfrigérant. On n'utilise pas ici d'air liquide avec lequel la préparation serait trop brutale et qui d'ailleurs viderait les barboteurs par distillation. Les mélanges réfrigérants ont été obtenus avec de la glace carbonique pilée et de l'alcool méthylique ou de l'éther de pétrole, le mélange avec ce dernier donnant la température la plus basse (— 90° C). On fait varier les proportions relatives de glace et d'éther (ou d'alcool) pour avoir des températures différentes.

Dans le cas de IH le mercure du manomètre est assez rapidement attaqué et il est nécessaire de ne regarder la pression que de temps en temps en fermant immédiatement après le robinet r_1 et en éliminant le gaz qui reste dans les canalisations au moyen d'un piège supplémentaire et d'un robinet r_2.

Remarquons que le débit de gaz du ballon B est réglé par la température du bain de sable. Si on cesse de chauffer la réaction s'arrête.

La préparation est plus lente que celle de ClH et il faut environ 3 heures pour produire 200 g. de liquide.

c) **Distillation.** — Les produits obtenus doivent encore être purifiés avant leur introduction dans la cuve d'absorption.

L'appareil à distiller est constitué de la façon suivante (fig. 22) : Le piège de réserve P contenant le produit brut est raccordé à l'appareil par le rodage r, soit directement pour ClH, soit par l'intermédiaire de deux barboteurs (analogues au barboteur b_2 de l'appareil de préparation) pour BrH et IH. Le robinet r_1 franchi, le gaz est dans l'appareil à distiller proprement dit. m_1 est un manomètre barboteur, c'est-à-dire une soupape laissant échapper le gaz dès que la pression dépasse 1,2 atmosphère ; m_2 est un manomètre en U à

branches de longueurs égales, ce qui permet de mesurer les pressions jusqu'à 2 atmosphères. La pompe V permet de vider l'appareil à travers le piège de protection P'. Le piège R sert de réserve pour le produit distillé. Le robinet $r2$ marque la limite de l'appareil à distiller.

1) Distillation de ClH. — Lorsque le piège P est raccordé, on fait le vide dans tout l'appareil au moyen de la pompe V. Puis on ferme le robinet $r3$. On améliore alors le vide à l'aide du piège à charbon C. Ce dernier permet d'atteindre dans l'ensemble de l'appareil une pression de 10^{-2} Torr. Le vide est contrôlé au moyen d'une décharge en haute fréquence avec électrodes extérieures. On ferme ensuite $r2$ et on laisse réchauffer le piège P en le plaçant dans un vase Dewar vide et non argenté. Quand la fusion est terminée ClH se présente comme

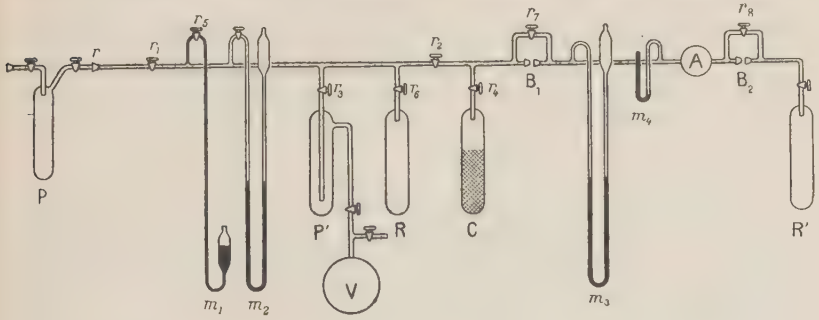

Fig. 22.

un liquide incolore, mais contenant quelques neiges en suspension. Ces neiges sont principalement formées de H_2O et de CO_2. On commence par laisser échapper au moyen du manomètre barboteur $m1$ environ le 1/4 du ClH se trouvant dans P. Ensuite on place un vase Dewar rempli d'un mélange de glace carbonique et d'éther de pétrole de façon que le piège R plonge dedans, et on ferme $r3$. La température étant de — 90° C la pression monte jusqu'à 1,5 atmosphère environ avant que la liquéfaction commence dans R. L'opération doit être conduite lentement. Il ne faudrait pas refroidir R avec de l'air liquide car la distillation s'effectuerait brutalement et on risquerait d'entraîner dans R toutes les impuretés qui doivent rester dans P. On arrête l'opération lorsqu'on juge la quantité de ClH distillé suffisante, et en tout cas avant d'avoir distillé les 2/3 de ce qu'il y avait dans P.

L'opération de distillation proprement dite dure environ 8 heures pour 100 g. de ClH. Le liquide obtenu est absolument incolore et exempt de neiges. Il ne contient ni BrH, ni IH, car comme nous le

verrons plus loin, ces corps présentent des bandes d'absorption caractéristiques très intenses, et les spectres que nous avons obtenus avec ClH ne contiennent pas ces bandes.

2) Distillation de BrH et de IH. — La conduite de l'opération est la même pour BrH et IH que pour ClH, avec cette différence que le gaz qui distille passe dans deux barboteurs situés entre le piège P et le rodage *r*. Comme dans la préparation ces barboteurs contiennent le même corps liquéfié. Ce liquide est encore légèrement coloré pour le premier, très faiblement pour le deuxième, et le corps obtenu dans la réserve R est complètement incolore et exempt de neiges. La température des mélanges réfrigérants n'a pas besoin d'être aussi basse que pour ClH (points de fusion : BrH, — 86° C ; IH, — 49°4). La distillation est plus rapide que pour ClH et il faut 5 heures environ pour préparer 100 g. de liquide.

ClH n'attaque pas le mercure des manomètres. BrH sec l'attaque très peu et nous n'avons pas pris de précaution spéciale. IH sec l'attaque, mais beaucoup moins que dans l'appareil de préparation et nous nous sommes contenté de mettre les manomètres en contact avec lui le moins souvent possible.

d) **Remplissage de la cuve et circulation**. — On sait que BrH et surtout IH se dissocient assez facilement. L'action des rayons ultraviolets étant chimiquement intense nous avons jugé nécessaire de faire circuler le gaz pour voir si les effets de la dissociation étaient sensibles dans les conditions où nous opérions.

Pour effectuer cette circulation la cuve d'absorption A (fig. 22) est placée entre la réserve R et un piège R' refroidi avec de l'air liquide. Il est nécessaire de régler le débit gazeux avec des robinets B_1 et B_2. On ne peut pas utiliser pour cet usage des robinets ordinaires car l'ouverture et la fermeture de ceux-ci sont trop brusques. Nous avons utilisé des robinets « Bodenstein ». Ce type de robinet (en verre) comporte un pointeau qui vient s'appliquer sur un siège. Les deux pièces sont reliées par une sorte de membrane en verre mince qui permet un déplacement relatif des deux pièces de 1 à 2 mm. Ces pièces en verre sont prises dans un bâti métallique, et un ressort applique le pointeau sur son siège. Une vis à pas lent permet à l'opérateur de contrecarrer l'effet du ressort et de séparer le pointeau de son siège, ouvrant ainsi le robinet. Le réglage est très précis et l'étanchéité du robinet fermé, excellente. La voie de ces robinets étant toujours assez faible on a monté en parallèle des robinets ordinaires *r7r8* pour pouvoir faire un bon vide dans l'appareil avant de commencer les expériences. Un manomètre *m3* en U à branches égales et un petit manomètre *m4* donnent la pression dans la cuve, par lecture au cathétomètre pour les faibles pressions et sur une feuille de papier millimétré pour les pressions plus fortes.

II. — Mesure et calcul des coefficients d'absorption.

Comme nous l'avons vu plus haut (p. 3) le coefficient d'extinction K est défini comme étant $1/x \log I_0/I$. Dans le cas général les intensités I_0 et I doivent être corrigées des pertes par réflexion sur les faces de la cuve, pertes qui ne sont pas les mêmes pour I_0 et I à cause de la différence d'indice des milieux qui se trouvent entre ces deux faces lors de la mesure de I_0 et de celle de I. Dans le cas des gaz les corrections ci-dessus sont inutiles vu le faible indice de ceux-ci. Il suffit donc de faire deux mesures, une sur la cuve vide (I_0), l'autre sur la cuve remplie du gaz à étudier à la pression voulue (I).

Sur chaque plaque nous avons fait par conséquent : les 6 spectres de gradation avec la cuve vide et en interposant des grilles sur le faisceau, 3 spectres d'absorption avec le gaz à différentes pressions et sans grille, et enfin un dernier spectre avec la cuve vide et sans grille. Ce dernier spectre comparé au premier permet de vérifier la constance de l'intensité donnée par la source.

D'une plaque à l'autre nous avons fait varier la pression ; en général nous avons utilisé comme pressions : 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 200, 300, 400, 600 Torr. Nous avons fait toutes nos plaques en double, l'une étant obtenue avec le spectre de l'hydrogène, alors que l'autre était faite avec le CO_2. De plus dans certains cas nous avons dû faire des séries de plaques avec des temps de pose différents d'une série à l'autre. Ce cas était fréquent avec la décharge dans l'hydrogène, le temps de pose n'étant pas le même pour le spectre continu et pour le spectre de raies. Enfin, nous avons changé de cuve en cours d'opération, et il a fallu évidemment faire autant de séries de plaques que d'épaisseurs différentes. En comptant quelques plaques ayant servi à l'étude de l'action photochimique des rayons ultraviolets sur le corps en expérience, nous arrivons à un total de 25 plaques environ pour chaque gaz.

Ces plaques ont été passées au microphotomètre de Chalonge suivant la technique classique décrite par exemple par Trehin (56). Les calculs d'interpolation faits sur les enregistrements nous donnent la densité optique de l'absorbant. Nous n'avons d'ailleurs retenu que les mesures pour lesquelles cette densité est comprise entre 0,25 et 1. On élimine ainsi les erreurs que l'on fait toujours sur la mesure des densités fortes ou faibles. Ces densités ne représentent, en général, aucune donnée caractéristique de l'absorbant, mais la différence de deux densités divisée par la différence des deux épaisseurs correspondantes (la pression étant supposée la même) donne le coefficient d'extinction pour la longueur d'onde considérée.

Il est commode de considérer le coefficient d'extinction « normal »

$K_N = K(1 + \alpha t)\, 760/H$, où K est le coefficient mesuré à la température t° C et sous la pression H Torr. Cette définition suppose que la loi de Mariotte s'applique, ce qui est exact à la précision des mesures faites, vu les faibles pressions mises en jeu. Nous utiliserons également le coefficient d'extinction moléculaire $\varepsilon = K_N \times V$, V étant le volume moléculaire du gaz. En tenant compte des mesures de densités V est donné par le tableau suivant :

	ClH	BrH	IH
V. . .	22,25	22,21	22,34

Les coefficients K_N et ε sont des constantes spécifiques du gaz étudié et c'est sur ε que nous ferons les calculs théoriques de la deuxième partie de ce travail.

Nous avons constaté pour les trois gaz étudiés que K_N était indépendant de la pression, bien entendu dans l'intervalle de pressions étudié, qui, comme nous l'avons vu, ne s'étend que de 10 à 700 Torr. Les densités optiques mesurées, par exemple d'une part sur 5 cm d'épaisseur et 10 Torr de pression, et d'autre part sur 0,5 cm d'épaisseur et 100 Torr, sont les mêmes à la précision de nos mesures. Ceci facilite beaucoup l'étude car il suffit d'un petit nombre de cuves d'épaisseurs différentes (2 ou 3 dans notre cas), la pression représentant un paramètre supplémentaire pour faire varier la quantité de matière absorbante.

Il est difficile de chiffrer l'erreur faite dans de telles mesures car le résultat final est donné par un grand nombre d'opérations de types différents qui introduisent toutes des erreurs dont certaines peuvent néanmoins se compenser.

On sait que dans les meilleures conditions les méthodes de la photométrie photographique ne donnent guère une précision supérieure à 1 o/o. Considérons par exemple la mesure de l'épaisseur de la cuve. Celle de la cuve de 1 mm. est évidemment la plus difficile. Nous utilisons un palmer au 1/100^e de millimètre. Il faut trois mesures pour avoir l'épaisseur et encore dans l'une de ces mesures on utilise des cales, ce qui diminue la précision. Il semble que dans ces conditions une erreur de 5 o/o ne soit pas impossible. Sur la cuve de 5 mm. l'erreur absolue étant à peu près la même l'erreur relative est inférieure à 1 o/o. Remarquons que la cuve de 1 mm. ne nous a servi que pour les quelques points que nous avons déterminés dans les bandes très abruptes que nous avons rencontrées dans les spectres de BrH et IH (voir plus loin). Elle n'intervient pas dans la détermination de la bande principale. La stabilisation de la source était assurée à la main au moyen de 2 rhéostats. L'erreur qui doit en provenir, et qui est confirmée par les mesures photométriques, est de 1 à 2 o/o au moins. Les erreurs de lecture de la pression du gaz varient de 0,25 à

1 o/o, l'erreur étant évidemment plus faible sur une pression de 500 Torr que sur une pression de 10 Torr, même en faisant la lecture au cathétomètre. Nous supposons les grilles correctement étalonnées. Une des causes d'erreur les plus importantes est la légère diffusion qui se produit du côté des courtes longueurs d'onde, et également l'obligation où nous sommes d'opérer dans cette région sur un spectre de raies, ce qui provoque encore des erreurs supplémentaires au moment de l'enregistrement microphotométrique (lumière diffusée..., etc).

En réunissant toutes ces causes d'erreurs il semble que la précision soit meilleure que $\pm$ 3 o/o jusqu'à 1.600 Å et qu'ensuite elle diminue jusqu'à atteindre $\pm$ 8 o/o vers 1 350 Å. La dispersion de nos mesures expérimentales correspond bien à ces écarts et nous avons toujours tracé des courbes moyennes, éliminant les points qui s'écartent trop de l'ensemble. Le coefficient donné pour une certaine longueur d'onde est toujours une moyenne entre ceux fournis par les différentes plaques que nous avons faites. Pour certaines longueurs d'onde il entre ainsi jusqu'à 8 mesures dans la moyenne que nous donnons. Pour d'autres (comme celles concernant les bandes très aiguës que nous verrons plus loin) 1,2, ou 3 mesures seulement interviennent.

I. — Résultats expérimentaux.

1) **Cas de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique gazeux n'a été étudié jusqu'à présent que par très peu d'expérimentateurs. Coehn et Stuckardt (57) indiquent qu'il n'y a pas d'absorption notable jusqu'à 2 200 Å. Leifson (58) a étudié le spectre qualitativement dans la région de Schumann et a trouvé plusieurs régions d'absorption continue; nous verrons plus loin que ses résultats sont certainement inexacts. Vodar (53) a déterminé les coefficients d'absorption dans l'ultraviolet proche (jusqu'à 2 050 Å). Price enfin (59) a étudié qualitativement les spectres de ClH, BrH et IH jusqu'à 1 100 Å et a classé les bandes observées, comme nous le verrons plus loin. Jusqu'à présent les seules données quantitatives sérieuses étaient donc celles de Vodar.

a) Comme nous l'avons vu plus haut l'absorption spécifique ne dépend pas de la pression; les enregistrements des spectres pris sous des pressions p et des épaisseurs x telles que $px = \text{cst}$, sont superposables.

b) Nous n'avons pas constaté d'effet photochimique dans les conditions où nous opérons. Les spectres obtenus pour des poses de 1 minute sont les mêmes que l'on fasse circuler le gaz ou que l'on arrête la circulation. Nous avons également irradié le gaz (ne circu-

lant pas) pendant 15 minutes, en faisant une pose de 1 minute toutes les 5 minutes. Les spectres obtenus sont encore identiques. Ces essais ont été faits à plusieurs pressions et ont toujours donné le même résultat.

c) En ce qui concerne l'absorption, la courbe (fig. 23) représente $\log_{10} K_N$ en fonction du nombre d'ondes ν, la ligne pointillée ($\nu = 48000$)

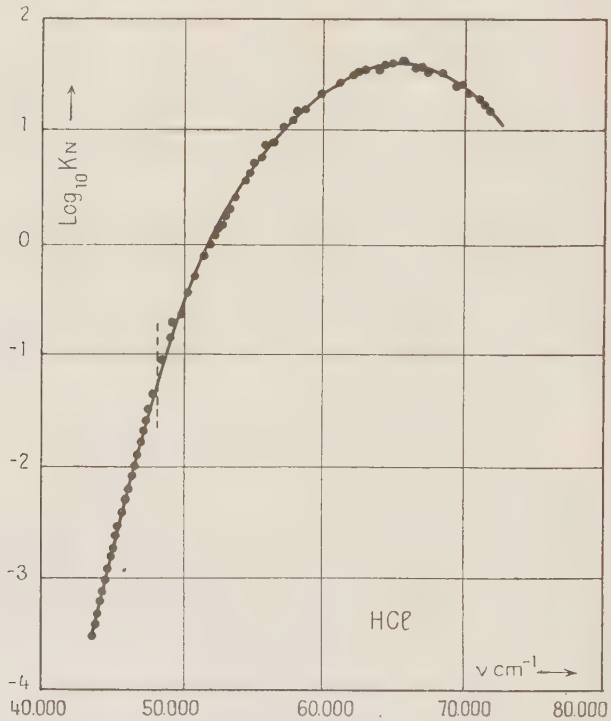

Fig. 23.

marquant la séparation entre nos mesures et celles de Vodar. On voit que le raccord est satisfaisant. Le maximum de la bande se situe au voisinage de 1 535 Å (65 100 cm^{-1}). La valeur de K_N passe de 0,085 pour 2 068 Å à 40 pour ce maximum.

Le tableau I (p. 37) donne $\log_{10} K_N$ et $\log_{10} \varepsilon$ pour quelques valeurs de ν. Bien que les résultats soient donnés dans ce tableau avec 3 chiffres nous rappelons que la précision est plus faible. Les mesures correspondant à la branche de droite de la courbe (ν élevés) sont certainement les moins précises. Il est très probable que la diffusion nous

a fait donner dans cette région des nombres trop faibles pour les coefficients d'absorption. La courbe réelle doit se situer au-dessus de la courbe donnée, ce qui correspond d'ailleurs bien aux résultats du calcul théorique que nous verrons plus loin.

Ces résultats sont en contradiction formelle avec ceux donnés par Leifson. Ce dernier trouve 4 bandes larges (qui n'ont rien à voir avec les bandes étudiées par Price et dont nous parlerons plus loin) dont une comprise entre 2 150 et 1 850 Å. D'autre part, il indique une opacité complète à 2 350 Å pour 760 Torr de pression et 1,5 cm d'épaisseur, alors que nous trouvons une densité optique de 0,40 à 2 068 Å (48 350 cm^{-1}) pour 750 Torr et 5 cm. D'ailleurs Price ne signale pas ces bandes. D'autre part Leifson ne signale pas les bandes observées par Price. Le gaz utilisé par Leifson devait être impur, les bandes qu'il signale étant causées par l'impureté qui absorbe à 2 350 Å. La quantité de gaz chlorhydrique devait être insuffisante pour provoquer une absorption notable. Il est à remarquer que cet auteur a produit son gaz par chauffage de la solution. Il devait donc être très humide. La seule purification était un séchage avec de l'anhydride phosphorique. Il est probable que l'impureté est justement une combinaison provenant de l'action de ClH sur P_2O_5.

Tableau I

ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$	ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$
48 350	$\bar{2}$,93	0,277	56 370	0,89	2,23
49 140	$\bar{1}$,27	0,61	57 840	1,10	2,44
49 700	$\bar{1}$,35	0,69	58 380	1,19	2,53
50 250	$\bar{1}$,52	0,86	59 920	1,35	2,69
51 260	$\bar{1}$,82	1,16	61 350	1,43	2,77
51 790	$\bar{1}$,97	1,31	62 610	1,51	2,85
52 270	0,086	1,42	63 330	1,52	2,86
52 880	0,23	1,57	64 390	1,594	2,941
53 076	0,41	1,75	65 640	1,597	2,944
54 645	0,58	1,92	66 890	1,547	2,894
55 220	0,70	2,04	68 350	1,52	2,86
55 800	0,84	2,18	69 690	1,43	2,77
			70 770	1,30	2,64
			71 740	1,20	2,54

2. Cas de l'acide bromhydrique. — L'acide bromhydrique gazeux a été bien étudié dans l'ultra-violet proche par Goodeve et Taylor (60) dont les mesures sont soignées. Les quatre auteurs les ayant précédés (on trouvera les références dans l'article de Goodeve et Taylor) n'ont fait que des observations qualitatives ou des mesures peu précises, toujours dans l'ultra-violet proche. L'étude de Goodeve et Taylor se

situe entre 35 000 et 55 000 cm^{-1}. Ils ont employé plusieurs méthodes photométriques différentes et l'ensemble de leurs mesures est tout à fait cohérent. Néanmoins aux deux extrémités de l'intervalle il semble que la précision soit moins bonne, comme nous le verrons plus loin. Price a étudié BrH (voir plus haut).

Les conclusions développées dans les paragraphes *a*) et *b*) au sujet

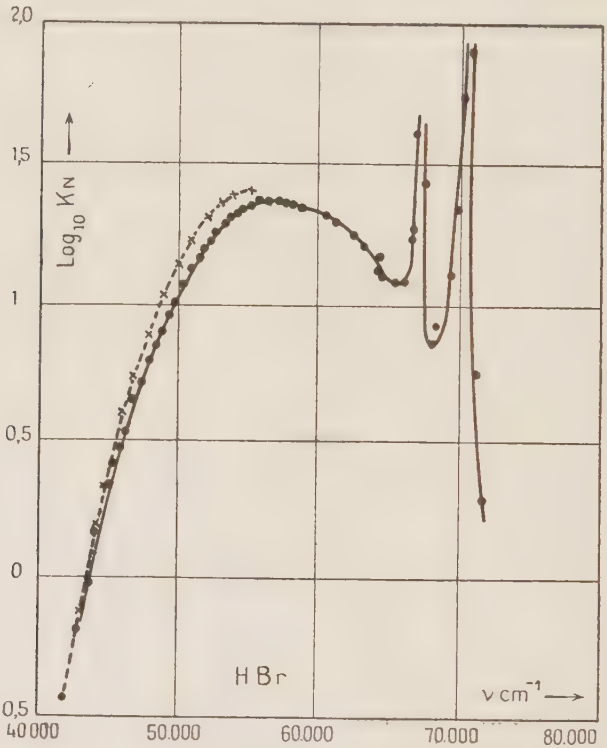

Fig. 24.

de l'acide chlorhydrique sont encore exactement les mêmes ici. En particulier (*b*) il n'y a pas d'effet photochimique des rayons ultraviolets *dans les conditions où nous opérons*, ou si cet effet existe il est trop faible pour être décelé par spectrographie. Nous savons par ailleurs que dans d'autres conditions BrH est décomposé par la lumière.

En ce qui concerne l'absorption, la courbe (fig. 24) représente $\log_{10} K_\nu$ en fonction de ν. La courbe pointillée correspond aux mesures de Goodeve et Taylor. La concordance, bonne jusqu'à 45 000 cm^{-1},

devient moins bonne au delà, la différence atteignant 15 o/o sur K_N au voisinage de 55 000 cm^{-1}. Il est probable que la précision des mesures de Goodeve et Taylor, excellente dans tout l'ultra-violet moyen, devient moins bonne dans ce domaine proche de la région de Schumann. En effet, il semble difficile de faire des mesures précises avec un appareillage ordinaire dans la région 50 000-55 000 cm^{-1} (2 000-1 820 Å) surtout à cause de l'absorption par l'oxygène de l'air à partir de 1 900 Å environ (52 000 cm^{-1}). D'autre part une des causes d'erreur est certainement la grande dispersion des spectrographes à quartz dans cette région. Nous verrons plus loin en effet, au sujet de IH, que ces auteurs n'ont pas vu le maximum de la courbe alors qu'ils auraient dû le voir puisqu'ils ont poussé leurs mesures jusqu'à 50 000 cm^{-1} et qu'il se trouve à 46 500. La précision des mesures est évidemment toujours moins bonne lorsqu'on travaille à la limite des possibilités des appareils. En ce qui concerne notre montage cette région est d'une étude très facile, et si nous faisons quelques réserves sur les valeurs du coefficient d'extinction au-dessous de 1 400 Å, il ne peut en être question ici.

Le maximum de la bande d'absorption se situe à 56 000 cm^{-1} (1 785 Å), la valeur de K_N pour ce maximum étant 23,5. Nous remarquerons dans la courbe une très légère inflexion pour $\nu = 60\,000$. Cette inflexion pourrait s'expliquer théoriquement. Au point de vue expérimental il est difficile de conclure, car en traçant une courbe moyenne, sans inflexion, les écarts avec la courbe que nous donnons sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

Les deux bandes que l'on observe dans la région des courtes longueurs d'onde ($\nu = 67\,084$ et $\nu = 70\,542$) ont été observées également

Tableau II

ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$	ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$
43 800	$\bar{1}$,98	1,32	58 600	1,328	2,674
45 250	0,41	1,75	60 750	1,31	2,65
46 450	0,53	1,87	62 700	1,25	2,59
47 300	0,71	2,05	64 390	1,17	2,51
48 350	0,85	2,19	64 700	1,10	2,44
49 360	0,96	2,30	65 750	1,07	2,41
50 250	1,06	2,40	66 450	1,23	2,57
51 260	1,16	2,50	66 600	1,27	2,61
52 140	1,22	2,56	67 250	1.43 ?	2,77 ?
53 235	1,29	2,63	68 350	0,93	2,27
54 320	1,33	2,67	69 690	1,34	2,68
55 220	1,358	2,704	70 770	1,90 ?	3,24 ?
56 370	1,369	2,713	71 740	0,30 ?	1,64 ?
57 840	1,352	2,698			

par Price et nous en reparlerons plus loin. Nous n'avons pas pu obtenir l'ordonnée de leur sommet car nous ne disposions pas d'une cuve suffisamment mince. Il aurait fallu 1/10 de millimètre au plus, ce qui obligeait à faire appel à une technique tout à fait différente de celle que nous avons utilisée pour la construction des cuves.

Le tableau II (p. 39) donne $\log_{10} K_N$ et $\log_{10} \varepsilon$ pour quelques valeurs de ν.

3. **Cas de l'acide iodhydrique.** — L'acide iodhydrique gazeux a été étudié par Goodeve et Taylor (61) avec le même soin et en utilisant le même appareillage que pour BrH. Ces auteurs donnent les références des quelques chercheurs ayant fait, comme pour BrH, soit des observations qualitatives, soit des mesures insuffisamment précises. Aucune étude (sauf le travail d'ensemble de Price) n'a été faite sur IH dans la région de Schumann. Les mesures de Goodeve et Taylor se situent entre 27 500 et 50 000 cm^{-1}. Nous verrons plus tard que les mesures faites entre 27 500 et 30 000 cm^{-1} nous paraissent moins précises que celles faites dans les régions de plus courtes longueurs d'onde.

Les conclusions développées dans les paragraphes *a* et *b* au sujet de ClH sont encore valables ici pour IH. En particulier (*b*) : il n'y a pas d'effet photochimique *dans les conditions où nous opérons*. Cette observation est remarquable, car nous savons que l'acide iodhydrique se décompose facilement. La décomposition s'accompagne toujours d'une diminution de pression puisque l'iode solide se dépose sur les parois. Or nous n'avons jamais constaté de variation de pression dans la cuve pour des irridiations de 15 minutes, quelle que soit la pression initiale.

Tableau III

ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$	ν	$\log_{10} K_N$	$\log_{10} \varepsilon$
42 800	0,813	2,162	56 000	1,11	2,46
45 050	0,863	2,212	57 200	0,54	1,893
45 900	0,892	2,241	57 870	0,08	1,43
46 800	0,892	2,241	58 600	0,255	1,604
47 300	0,812	2,241	59 900	0,644	1,993
48 350	0,87	2,22	61 000	1,30	2,65
49 360	0,806	2,155	62 900	1,267	2,616
50 250	0,792	2,141	63 350	0,806	2,155
51 260	0,748	2,097	63 580	0,813	2,162
52 140	0,724	2,073	65 000	0,52	1,87
52 670	0,724	2,073	65 450	0,39	1,74
53 235	0,728	2,077	65 880	1,25	2,60
54 320	0,748	2,097	66 670	0,55	1,90
54 750	0,785	2,134	67 030	0,62	1,97
55 400	0,90	2,250			

En ce qui concerne l'absorption, la courbe (fig. 25) représente $\log_{10} K_N$ en fonction de ν. Nous avons marqué par des croix et en pointillé les résultats de Goodeve et Taylor. On voit que ceux-ci concordent bien sauf pour la région voisine de 50 000 cm^{-1} (2 000 Å), Goodeve et Taylor n'ayant pas vu l'amorce de la partie descendante de la courbe. Les bandes discrètes sont ici plus nombreuses ($\nu = 56\,750$, 62 320, 64 290, etc.). Comme pour BrH nous n'avons pas pu mesurer l'ordonnée du maximum pour les plus aiguës d'entre elles.

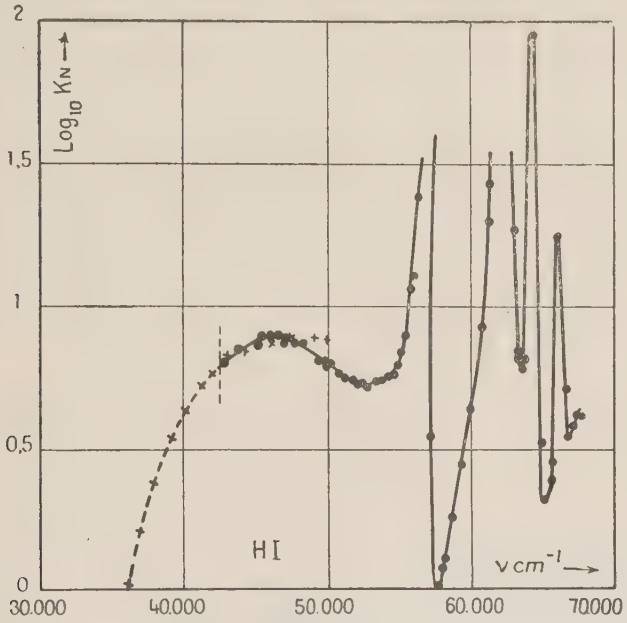

Fig. 25.

Le maximum de la bande large se situe à 46 500 cm^{-1} (2 150 Å) et la valeur de K_N pour ce maximum est 7,8.

Le tableau III (p. 40) donne $\log_{10} K_N$ et $\log_{10} \varepsilon$ pour quelques valeurs de ν.

4. **Remarques générales.** — Nous remarquerons d'abord l'analogie évidente qui existe entre les courbes d'absorption de ces trois gaz. Les auteurs qui ont étudié la position des bandes d'absorption, Price en particulier ainsi que Mulliken, ont désigné par A la bande continue qui nous intéresse particulièrement. Les bandes plus étroites qui lui font suite peuvent être réparties en deux groupes B et C, lesquels se prolongent dans l'ultra-violet lointain par deux autres groupes D

et E. Ces bandes ont été observées également dans les spectres d'absorption des halogénures d'alcoyle (62) et ont donné lieu à une interprétation dont Price (59) et Mulliken (63) sont les principaux auteurs. La bande A a été observée également dans les halogénures d'alcoyle (64) (65) (66) (67). Son étude a été plus facile (cette étude a porté surtout sur les bromures et les iodures), car pour ces composés elle se trouve dans un domaine de longueur d'onde plus facilement accessible. L'analogie qui existe entre la figure de la page 39 de l'article de Porret et Goodeve (67) et les courbes que nous avons obtenues est remarquable.

La position du maximum est résumée par le tableau suivant (IV).

	ClH	BrH	IH
λ . .	1 535	1 785	2 150
ν . .	65 100	56 000	46 500
K_N .	40	23,5	7,8
ε . .	890	525	174

Dans la deuxième partie de ce travail nous allons nous attacher particulièrement à l'étude de cette bande.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION THÉORIQUE

L'interprétation du spectre d'absorption des molécules diatomiques a été donnée en premier par Franck (68). Nous savons que l'absorption continue est produite par une transition s'effectuant à partir d'un certain niveau de l'état électronique normal à un des niveaux de la série continue de l'état excité qui se trouve au-dessus de l'énergie de dissociation.

Condon, en utilisant le principe de Franck, a pu établir une théorie prévoyant la distribution de l'intensité dans un système de bandes et aussi dans une bande continue (69) (70). Mais les calculs pratiques que l'on peut faire à partir de cette théorie sont très pénibles si on veut les faire correctement, ce qui explique que jusqu'ici un très petit nombre seulement aient été poussés jusqu'au bout.

L'article de base pour faire ces calculs est celui de Gibson, Rice et Bayliss (71) qui ont appliqué leur méthode au cas de Cl^2. Vodar (53) (72) a repris cette méthode et l'a appliquée au cas de ClH. Mais le manque de données expérimentales sûres à l'époque où il fit

ce travail ne lui permit pas de se prononcer sur la validité de ces calculs.

Goodeve et Taylor ont utilisé une méthode différente. Celle-ci, dans l'application qu'ils en firent à BrH et IH (60) (61), était très simplifiée et critiquable par beaucoup de points. Fink et Goodeve (64) la perfectionnèrent notablement et l'appliquèrent à $BrCH^3$. Enfin Porret et Goodeve (67) l'utilisèrent dans le cas de ICH^3.

Nous nous sommes proposé d'appliquer au cas de ClH, BrH et IH les méthodes décrites par Vodar et dont l'une s'inspire directement de Gibson, Rice et Bayliss.

Le but de ce travail est double : 1) Calculer la courbe d'absorption « théorique » en utilisant les données connues sur le corps étudié. Comparer cette courbe à la courbe expérimentale que nous avons trouvée. 2) Déterminer la courbe d'énergie potentielle de l'état excité.

Nous allons d'abord exposer rapidement les calculs théoriques et l'établissement des formules que nous utiliserons pratiquement. On trouvera dans les auteurs cités plus haut des détails plus abondants sur ces calculs.

A. — Rappel de quelques formules classiques.

La formule qui nous servira de point de départ est la suivante :

$$\varepsilon_m = \frac{8\pi^3\nu}{3h} \mid D_{\alpha''\to\alpha'} \mid^2 \qquad (1)$$

où ε_m est le coefficient d'absorption par molécule donné par la relation $\varepsilon = \varepsilon_m \times 6{,}06 \times 10^{20}$ (2), ν le nombre d'ondes de la radiation considérée, h la constante de Planck et $D_{\alpha''\to\alpha'}$ la matrice de passage de l'un des états à l'autre. Le carré de D exprime la probabilité de passage de la même façon que le carré de la fonction d'onde ψ d'une particule exprime la probabilité de trouver cette particule dans un état donné.

On a : $$D_{\alpha''\to\alpha'} = \int \varphi_{\alpha''} M \varphi^{\alpha'} d\tau \qquad (3)$$

M étant le moment dipolaire de l'ensemble des charges de la molécule, φ'' et φ' les fonctions d'onde de l'état de base et de l'état excité respectivement, et $d\tau$ un élément d'espace.

Les valeurs de ces fonctions d'onde peuvent être obtenues à partir d'une étude complète des deux états. Cette étude est très complexe et entraînerait à des calculs difficiles, mais des simplifications sont possibles comme nous allons le voir.

Nous supposerons d'abord avec Born et Oppenheimer (73) que

chacune de ces fonctions est le produit d'un terme électronique, d'un terme rotationnel et d'un terme vibratoire. De plus en accord avec le principe de Franck-Condon selon lequel une transition entre les deux états se produit si rapidement que la distance des noyaux reste inchangée, on peut faire sortir de l'intégrale le terme électronique $D_{n''\to n'} = \int \varphi''_e M \varphi'_e$. En principe ce terme est une fonction de r, mais sa variation est faible et nous le supposerons constant dans tout l'intervalle de variation de r pour lequel les fonctions d'onde de vibration ont des valeurs appréciables. Ceci revient à supposer que la configuration électronique de la molécule n'est que peu modifiée par l'écartement des noyaux, à condition que celui-ci reste assez faible. On ne possède d'ailleurs pas actuellement de moyen de tenir compte des variations de $D_{n''\to n'}$. On peut encore décomposer l'intégrale restante en deux fractions, l'une représentant la matrice de rotation et l'autre celle de vibration. On montre (71) que la matrice de rotation est égale à $\sqrt{2J'' + 1}$ pour toutes les rotations à partir du niveau J''. Enfin nous supposerons que la matrice de vibration est indépendante de J (71).

Nous avons donc moyennant toutes ces approximations :

$$D_{\alpha''\to\alpha'} = C_1 \times F^2$$

C_1 étant une constante et F étant la matrice de vibration, fonction uniquement de r pour un niveau d'énergie donné :

$$F = \int \psi'' \psi' dr \qquad (4)$$

ψ'' et ψ' étant les fonctions d'onde de vibration de l'état de base et de l'état excité respectivement.

En combinant (1), (2), (3) et (4) on aboutit à :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = C_2 \times \left[\int \psi'' \psi' dr\right]^2. \qquad (5)$$

Dans leurs premiers calculs, Goodeve et Taylor n'avaient pas tenu compte du ν qui figure dans la formule (5). Cette formule donne évidemment le coefficient d'absorption ε correspondant à des transitions se produisant à partir d'un niveau de vibration déterminé de l'état de base.

La connaissance des fonctions ψ'' et ψ' nous est indispensable pour poursuivre le calcul. Or pour calculer ces fonctions exactement nous devons connaître les courbes d'énergie potentielle de l'état de base et de l'état excité. Pour l'état de base (fonction ψ'') la courbe d'énergie potentielle peut être représentée par différentes fonctions, en particulier celles de Morse et de Kratzer que nous verrons plus loin (§ B). Il faut d'ailleurs choisir une formule telle que l'intégration

finale de la formule (5) soit encore possible. Pour l'état excité il n'en est pas de même puisque nous cherchons précisément la courbe d'énergie potentielle. Mais il faut remarquer que nous ne cherchons à déterminer qu'une faible partie de cette courbe (comme nous le verrons plus loin), partie dont la courbure est en général faible. On peut donc la représenter par une équation approchée, choisie pour permettre l'intégration finale. La comparaison des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux justifiera ce choix. Il est à remarquer que le nombre des fonctions ψ'' et ψ' permettant de pousser les calculs jusqu'au bout est très réduit. Cette méthode est celle utilisée par Gibson, Rice et Bayliss et par Vodar. Nous la mettrons en œuvre plus loin.

Goodeve et Taylor ne suivent pas la même voie. Par une méthode d'approximation ils déterminent la courbe d'énergie potentielle de l'état excité (en première approximation). Puis en utilisant la pente de cette courbe ils déterminent les fonctions d'onde de l'état excité à l'aide de trois fonctions assez compliquées. L'intégration de la formule (5) n'est évidemment pas possible directement, et on ne peut la faire que par une sommation approchée. Remarquons que, à notre connaissance, cette méthode (dont les perfectionnements sont de Fink et Goodeve) n'a été appliquée qu'à $BrCH_3$ et ICH_3.

Nous utiliserons d'abord une troisième méthode simplifiée, déjà signalée par Condon, la « méthode de la réflexion ».

Nous verrons plus loin que dans la région qui nous intéresse la pente de la courbe d'énergie potentielle de l'état excité est grande et qu'elle varie peu. Or la fonction d'onde d'un état donné n'a de valeur appréciable qu'à une petite distance de la courbe d'énergie potentielle, et d'autre part nous verrons que la valeur de ψ'' change lentement avec r pour de petites variations de r. Il en résulte qu'on peut faire sortir ψ'' du radical puisque, pour un ν donné, la variation de r (celle qui conserve à ψ' une valeur appréciable) est petite et produit seulement une petite variation de ψ''. Nous aurons donc :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = C_2 \psi''^2 \left[\int \psi' dr \right]^2.$$

Nous avons supposé que la pente variait peu, l'aire comprise sous la courbe ψ' est donc à peu près la même pour tous les niveaux, et l'intégrale peut être considérée comme constante. On aboutit alors à la formule :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = C_3 \times \psi''^2 \qquad (6)$$

qui résume la méthode de la réflexion.

Cette méthode est évidemment bien plus facile à mettre en œuvre que les précédentes et nous verrons que les résultats qu'elle donne justifient pleinement les hypothèses que nous venons de faire.

Elle revient à ceci dont nous avions d'ailleurs dit quelques mots plus haut : la probabilité de transition d'une molécule entre deux états est égale à la probabilité d'existence de cette molécule dans l'état de base correspondant. Il y a réflexion de la courbe $\psi''^2(r)$ sur la courbe d'énergie potentielle de l'état excité $V'(r)$.

C'est cette méthode que nous allons d'abord utiliser.

B. — Courbe d'énergie potentielle de l'état de base.

Il existe différentes fonctions pour représenter la courbe d'énergie potentielle de l'état de base. Nous avons construit sur les figures qu'on trouvera plus loin la courbe de Morse qui donne une représentation d'ensemble assez correcte, et nous avons utilisé pour les calculs celle de Kratzer, car elle donne une fonction d'onde de forme plus simple.

1) **Courbe de Morse.** — On sait que son équation est (74) (75) :

$$V'' = D_e\left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right]^2 \qquad (7)$$

Cette courbe présente un minimum nul pour $r = r_e$ (distance d'équilibre des noyaux), et elle a une asymptote horizontale correspondant à l'énergie de dissociation D_e. Nous avons choisi la valeur $D_e = \frac{\omega_e^2}{4x_e\omega_e}$ afin que la courbe soit correcte dans la région qui nous intéresse, c'est-à-dire au voisinage du minimum. La région correspondant aux grandes valeurs de r est alors inexacte et D_e est nettement au-dessus de la valeur de l'énergie de dissociation calculée à partir des chaleurs de dissociation (1). Nous avons marqué sur les graphiques les valeurs de l'énergie de dissociation calculées en admettant que celle-ci donne soit $H(^2S_{1/2}) + A(^2P_{1/2})$, soit $H(^2S_{1/2}) + A(^2P_{3/2})$, A étant l'atome d'halogène. La partie correspondante a été tracée en pointillé sur les courbes. Nous verrons plus loin l'utilité de l'énergie de dissociation correspondant à un A excité $A(^2P_{1/2})$. D'autre part nous avons pris (76) pour α la valeur

$$\alpha = \sqrt{8\pi^2 c x_e\omega_e\mu/h}\ \text{cm}^{-1} = 1{,}9014\sqrt{x_e\omega_e\mu},$$

ω_e étant (en cm^{-1}) la fréquence des oscillations infiniment petites, x_e le coefficient d'anharmonicité, et μ la masse réduite (en g.). La valeur de r_e est déduite du moment d'inertie I_e à partir de B_e, constante de rotation, $B_e = h/8\pi^2 cI_e$.

(1) On ne possède pas de moyen pour obtenir la valeur vraie de D_e, car on ne connaît pas les niveaux de vibration supérieurs.

Nous avons calculé également les énergies des deux premiers niveaux de vibration $v = 0$ et $v = 1$ en utilisant les formules classiques :

$$G(0) = 1/2\omega_e - 1/4x_e\omega_e \quad \text{et} \quad G(v+1) - G(v) = \omega_e - 2x_e\omega_e(v+1).$$

Nous verrons plus loin qu'à la température où nous opérons on peut considérer que toutes les molécules sont dans l'état $v = 0$.

2) **Courbe de type Kratzer.** — L'équation de cette courbe a été utilisée par Gibson, Rice et Bayliss et c'est celle qui nous servira pour faire les calculs. Elle est de la forme :

$$V'' = -a/\rho + b/\rho^2 \tag{8}$$

avec $\rho = r - r_0$, a, b, r_0 étant des constantes que l'on détermine de façon à avoir correspondance entre cette courbe et celle de Morse au voisinage du minimum. Cette fonction s'annule pour $r = \infty$, alors que celle de Morse telle que nous l'avons écrite s'annule pour $r = r_e$. Cela n'a pas d'importance, car nous ne recherchons que la forme de la courbe et nous pouvons toujours considérer cette courbe comme définie à une constante arbitraire près, ce qui ne change rien aux fonctions d'onde. En explicitant la condition selon laquelle le minimum doit avoir lieu pour $r = r_e$ on obtient la relation $2b = a\rho_e$ en posant $\rho_e = r_e - r_0$. En faisant les développements limités de (7) et (8) au voisinage de $r = r_e$ et en identifiant les coefficients on obtient les deux autres relations définissant a et b. Finalement on a :

$$\rho_e = 2/\alpha \qquad a = 16D_e/\alpha \qquad b = 16D_e/\alpha^2$$

Comme l'a montré Vodar (53) cette courbe est très voisine de celle de Morse au voisinage des niveaux $v = 0$ et $v = 1$.

C. — Fonction d'onde de la courbe d'énergie potentielle de l'état de base.

Le calcul consiste à intégrer l'équation de Schrödinger du mouvement de vibration :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E - V]\psi = 0 \tag{9}$$

où E est l'énergie totale et V l'énergie potentielle donnée par l'une des formules vues plus haut.

1) **Formule du type Kratzer.** — L'utilisation de la formule de Kratzer conduit à un calcul relativement simple, qui a déjà été

fait (77) (53) et dont nous donnerons simplement le résultat. Pour le niveau $v = 0$ seulement on trouve :

$$\psi_0 = \frac{(2l)^{m+1/2}}{[(2m)!]^{1/2}} \rho^m e^{-l\rho} \qquad (10)$$

avec les conventions suivantes :

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2} = K^2 \qquad K^2 b = m(m-1) \qquad K^2 a = 2lm.$$

Le niveau $v = 0$ nous intéressant seul nous n'indiquerons pas les valeurs de $\psi_1\psi_2\psi_3$ que l'on trouvera dans l'article de Gibson, Rice et Bayliss (p. 195). Le calcul de m et de l à partir de a, b, K^2 est immédiat.

2) **Formule de Morse.** — Vodar a également effectué le calcul en prenant comme base la formule de Morse. Une comparaison pratique très soignée des valeurs numériques des fonctions calculées des deux façons (dans le cas de ClH) l'a amené aux conclusions suivantes : *a*) il est évident que quand on veut calculer théoriquement des coefficients très faibles relatifs à de grandes valeurs de $x(x = r - r_e)$ il importe de prendre une expression aussi exacte que possible de la courbe d'énergie potentielle. *b*) Mais numériquement pour $x = +\ 0{,}5$ Å, $\log\left(\frac{\psi_0}{\psi_{0M}}\right)^2$, c'est-à-dire approximativement $\log\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_M}\right)$ diffère de 0,32 suivant qu'on prend la formule de Kratzer ou celle de Morse, d'où une erreur de 100 o/o sur ε. Mais le rapport $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_M}$ est dans ces conditions voisin de 10^{-7}. Or nous verrons que l'ensemble des données avec lesquelles nous avons fait nos calculs ne nous permet d'atteindre que 10^{-5} pour $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_M}$ dans le cas de ClH et des valeurs inférieures pour BrH et IH. Nous avons donc conservé la fonction d'onde obtenue à partir de la formule de Kratzer, les résultats obtenus justifiant ce choix. Remarquons que lorsque les méthodes de mesure se seront perfectionnées suffisamment pour mesurer les très faibles coefficients correspondant à un tel rapport ($\varepsilon \leqslant 10^{-4}$ environ pour ClH) et des coefficients encore plus bas, il ne faudra pas négliger dans les calculs l'influence du niveau $v = 1$. Il semble que la mesure de ces petits coefficients soit difficile à mettre en œuvre (Goodeve et Taylor ont déjà utilisé une cuve de 33,55 m pour BrH et IH). D'autre part il faut qu'aucune bande parasite ne vienne troubler la bande principale ou au moins une de ses branches.

D. — Etablissement de la formule théorique de la courbe d'absorption par la méthode de la réflexion

L'équation (6) donne ε en fonction de ν si on a l'équation de la courbe V′ de l'état excité (cette dernière lie ρ et ν). Or pour ClH, BrH et IH l'observation n'a jamais mis en évidence ni des spectres discontinus, ni des fluctuations du côté de cette bande dirigée vers les grandes longueurs d'onde. Nous pouvons donc supposer V′ purement répulsive. Il est commode, comme nous le verrons de prendre :

$$V' = q + p/\rho^2 \quad (11) \quad \text{avec} \quad \rho = r - r_0,$$

r_0 étant le même que celui défini précédemment. Mais nous comptons les énergies potentielles à partir du minimum de V″, alors que les transitions s'effectuent à partir du niveau $v = 0$ qui se trouve à une valeur $\omega_0 = 1/2\omega_e - 1/4x_e\omega_e$ au-dessus. On aura donc

$$\nu = V' - \omega_0 \ (11\ bis).$$

En combinant (6) (10) (11) et (11 *bis*) il vient finalement, après transformation des logarithmes népériens en logarithmes décimaux (module M) :

$$\log \frac{\varepsilon}{\nu} = C - m \log (\nu + \omega_0 - q) - \frac{2Mlp^{1/2}}{(\nu + \omega_0 - q)^{1/2}} \qquad (12)$$

C étant une constante.

Telle est la formule que nous obtenons par la méthode de la réflexion. Nous avons trois constantes à déterminer, p, q, et C, les deux premières définissant la courbe d'énergie potentielle. Pour les déterminer il suffit de faire coïncider cette courbe avec la courbe expérimentale au moyen de trois conditions. Voici la marche que nous avons suivie pour effectuer au mieux cette opération.

Tous les calculs sont faits sur les courbes représentant $\log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)$ en fonction de ν.

Il est d'abord logique de faire coïncider les maxima des deux courbes. Si on égale à o la dérivée par rapport à ν du second membre de (12) on trouve la relation $p = (\nu_M + \omega_0 - q)\rho_M^2$. Posons $\omega_0 - q = t$. D'autre part il est facile de voir que $\rho_M = \frac{m}{t}$. Il vient :

$$p = (\nu_M + t)\left(\frac{m}{t}\right)^2. \qquad (13)$$

Portons la valeur de $(\nu_M + t)$ tirée de (13) dans 12. On obtient :

$$\log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_M = C - m \log p + m \log\left(\frac{m}{t}\right)^2 - 2M_m. \qquad (14)$$

Il nous reste maintenant à exprimer que la courbe passe par un autre point. Soit ε_d et ν_d les coordonnées de ce point. Remplaçons dans (12) $\omega_0 - q$ par $p/\rho_M^2 - \nu_M$. Il vient :

$$\log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_d = C - m \log\left(\nu_d - \nu_M + \frac{p}{\rho_M^2}\right) - \frac{2Mlp^{1,2}}{\left(\nu_d - \nu_M + \frac{p}{\rho_M^2}\right)^{1,2}}.$$

Mettons p en facteur et faisons-le sortir des parenthèses :

$$\log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_d = C - m \log p - m \log\left[\frac{\nu_d - \nu_M}{p} + \left(\frac{l}{m}\right)^2\right] - \frac{2Ml}{\left[\frac{\nu_d - \nu_M}{p} + \left(\frac{l}{m}\right)^2\right]^{1/2}}.$$

Tirons $C - m \log p$ de l'équation (14) et posons :

$$Z = \left[\frac{\nu_d - \nu_M}{p} + \left(\frac{l}{m}\right)^2\right] \qquad (14\ bis)$$

nous avons :

$$\left[\log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_d - \log\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_M + m \log\left(\frac{m}{l}\right)^2 - 2M_m\right] = - m \log Z - \frac{2Ml}{\sqrt{Z}}.$$

Désignons les quantités entre [ ], qui sont toutes connues, par $-Y$, il vient finalement :

$$Y = m \log Z + \frac{2Ml}{\sqrt{Z}}. \qquad (15)$$

La résolution du système d'équations (13) (14) (15) nous fournira p, q, et C. On calcule d'abord Y avec les paramètres connus l et m et les données expérimentales $\varepsilon_d \nu_d \varepsilon_M \nu_M$, puis on résout l'équation (15) pour en tirer Z. Cette résolution s'effectue très facilement par essais successifs en s'aidant d'un graphique. Connaissant Z nous avons p par la formule (14 *bis*). De l'équation (14), connaissant p, nous tirons C. Enfin (13) nous donne t c'est-à dire q.

La mise en œuvre de cette méthode est donc facile et rapide. Nous verrons plus loin les résultats qu'elle nous a permis d'obtenir.

E. — Formule théorique fournie par la méthode d'intégration complète.

Nous ne développerons pas ici les calculs déjà faits par Gibson, Rice et Bayliss et par Vodar. Bornons-nous à en rappeler la marche et les résultats.

Posons :

$$p = \frac{\omega^2 - 1/4}{K^2} \qquad \beta = K[E' - q]^{1/2} \qquad \text{et} \qquad \beta' = K[E' - E'_D]^{1/2}$$

E′ étant l'énergie de la molécule après absorption, E'_D l'énergie de dissociation de la molécule, et q étant égal à V'_∞, ordonnée de l'asymptote horizontale de la courbe représentant la fonction choisie pour V′. Nous savons que V'_∞ n'est pas égal à l'énergie de dissociation E'_D, car la fonction choisie pour V′ ne la représente correctement que pour un petit intervalle et en tout cas pas pour les valeurs élevées de ρ. D'autre part comme nous ne considérons que le niveau $v = 0$, E′ est égal à $\nu + \omega_0$.

La fonction d'onde normalisée ψ′ est alors donnée par :

$$\psi' = \left[\frac{\pi\beta'}{\mathcal{R}}\right]^{1/2} \rho^{1/2} \mathcal{J}_\omega(\beta\rho) \qquad (16)$$

$\mathcal{J}_\omega(\beta\rho)$ étant la fonction de Bessel d'ordre ω et d'argument βρ.

Nous avons maintenant tous les éléments pour effectuer l'intégration finale. il vient :

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = C_3 \left[\int^{\mathcal{R}}{}_0 \rho^{\mu-1} e^{-l\rho} \mathcal{J}_\omega(\beta\rho) d\rho\right]^2 = C_3 I_0^2$$

C_3 étant une nouvelle constante et en posant $\mu = m + 3/2$.

Le calcul se fait en intégrant terme à terme la série obtenue en tenant compte de la définition de la fonction de Bessel (78). En posant : $x = \frac{K^2}{l^2}[E' - q] = \frac{K^2}{l^2}[\nu + \omega_0 - q]$ le résultat final est :

$$\frac{1}{2}\log\frac{\varepsilon}{\nu} = C' + \frac{\omega}{2}\log x - (\mu - 1)\log(1 + x) + \log F \qquad (17)$$

F étant la fonction hypergéométrique $F\left(\frac{\omega - \mu + 1}{2}, \frac{\omega - \mu + 2}{2}; \omega + 1; -x\right)$. Rappelons que :

$$F(\alpha, \beta; \gamma; x) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma} x + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{x^2}{2!} + \ldots$$

On voit que la forme algébrique de la fonction (17) est nettement différente de celle de la fonction (12). Voici comment nous avons pu faire coïncider la courbe représentant cette fonction avec la courbe expérimentale. Les paramètres à déterminer sont toujours p, q, et C ; p est compris dans ω et q dans x qui joue en même temps le rôle de variable.

La détermination de ω ne peut malheureusement se faire directement. Nous avons été obligé de procéder par tâtonnements en faisant des essais complets pour des valeurs de ω choisies le plus adroitement possible pour limiter le nombre de ces essais, et bien entendu en partant de la valeur de ω obtenue à partir de la valeur de p fournie par la méthode de la réflexion.

Pour chaque valeur de ω nous avons donc fait les calculs suivants. On choisit une série de valeurs de x telles que les ν correspondants soient bien répartis dans la région étudiée (on s'aide pour les calculer à peu près de la valeur de q obtenue par la méthode de la réflexion). On calcule alors la fonction F. Il existe une formule approchée, mais dont la précision est insuffisante, et nous avons été obligé de faire le calcul directement. Ce dernier est très pénible car la convergence de la série est lente, les premiers termes sont grands et la somme petite. Pour certaines valeurs de ω il ne nous a pas fallu moins de 14 termes avec 10 chiffres significatifs (1) pour les 7 ou 8 premiers. Le calcul des autres fonctions figurant dans (17) ne présente aucune difficulté. La valeur de ω étant déterminée la forme de la courbe l'est aussi et il ne reste plus qu'à faire coïncider son maximum avec celui de la courbe expérimentale. Nous bénéficions du fait que la pente de la courbe log F varie peu avec x. En dérivant l'équation (17) par rapport à x, en remplaçant $\frac{d \log F}{dx}$ par la pente moyenne de la courbe $\log F = f(x)$, et en égalant cette dérivée à 0 on obtient une équation du second degré en x dont la racine positive est la valeur x_M correspondant à l'abscisse du maximum. De là nous tirons facilement q. Connaissant $\log \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)_M$ la formule (17) nous donne alors la valeur de C', et il ne reste plus qu'à voir à quel degré les courbes concordent entre elles. Quand on a trouvé deux courbes qui encadrent la courbe cherchée, on peut apprécier la valeur intermédiaire de ω qui permettra de se rapprocher rapidement du résultat.

F. — **Résultats.**

Remarquons d'abord que les calculs précédents s'appliquent uniquement à des transitions s'effectuant à partir du niveau $v = 0$. Le nombre des molécules qui se trouvent à la température ordinaire au niveau $v = 1$ est très faible et on peut les négliger (60) (61). Voyons maintenant les résultats obtenus en appliquant ces méthodes.

a) **Cas de l'acide chlorhydrique.** — Pour l'acide chlorhydrique nous avons utilisé les deux méthodes. La figure 26 représente la courbe expérimentale $\log \varepsilon$ en fonction de ν. On a marqué par des $\triangle$ les

(1) Une machine à calculer est indispensable pour effectuer sans faute et sans y passer trop de temps un travail aussi fastidieux.

points calculés par la méthode de la réflexion et par des + ceux obtenus par intégration complète. Les différences en o/o sur ε sont les suivantes :

TABLEAU IV

cm^{-1}	45 000	50 000	55 000	60 000	65 000	70 000
$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ o/o Réflexion .	— 80	— 3	+ 24	+ 15	0	+ 30
$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ o/o Intégration.	+ 5	— 15	+ 15	+ 13	0	+ 24

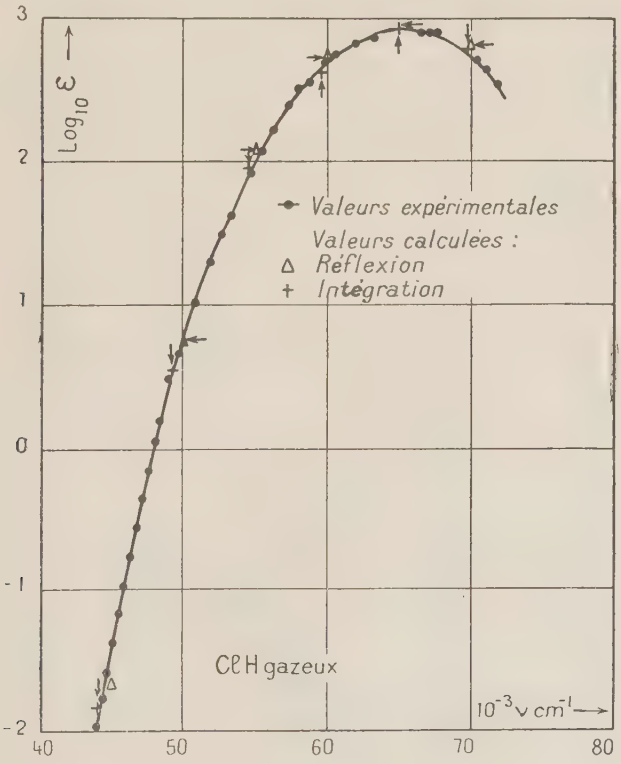

Fig. 26.

Le tableau V donne les valeurs des principaux paramètres utilisés dans le calcul. Les données, ainsi que celles concernant BrH et IH, ont été prises soit dans l'ouvrage de Jevons (76), soit dans l'article de Hulburt et Hirschfelder (75), plus récent.

Pour la méthode de la réflexion le point pour lequel nous avons assuré la coïncidence correspond à $\nu = 50\,250$.

TABLEAU V

ω_e	$x_e\omega_e$	μ (masse)	r_e	I	m	$v = 0$	α
2 989,68 cm^{-1}	51,90 cm^{-1}	1,615 10^{-24} g.	1,272 A^0	100,32 A^{0-1}	115,5	1 481,87 cm^{-1}	1,7456 A^{0-1}

	p	q	c	t		
Réflexion :	61 305	20 232 cm^{-1}	637,275	— 18 750 cm^{-1}		
	p	q	c'	ω	μ	
Intégration :	54 601	24 960	58,74	56,5	117	

La valeur de ω correspondant au paramètre p trouvé par la méthode de la réflexion est voisine de $\omega = 60$. Après 5 essais complets nous

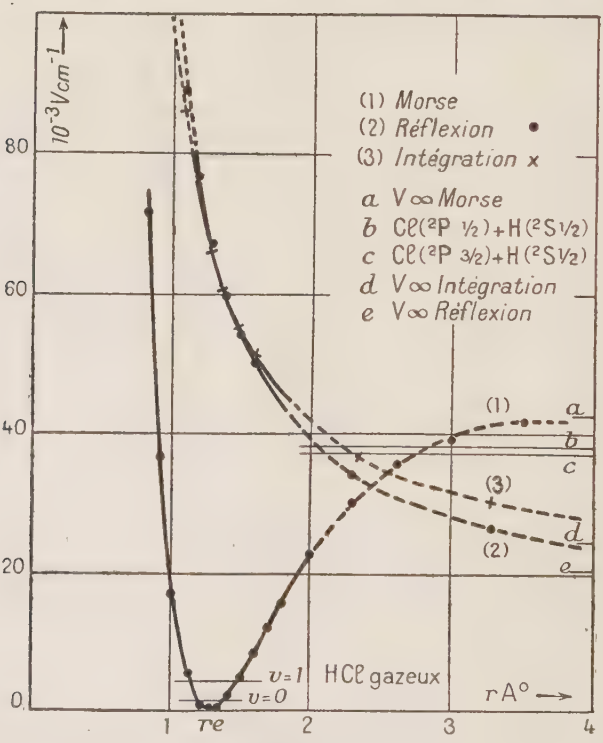

Fig. 27.

avons choisi $\omega = 56,5$ comme étant la valeur conduisant à la courbe théorique qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale.

Comme on pouvait s'y attendre les résultats fournis par la méthode

d'intégration complète sont meilleurs que ceux fournis par la méthode de la réflexion. On doit considérer comme satisfaisant que les différences ne dépassent pas 25 o/o dans un intervalle où ε varie dans le rapport de 1 à 100 000. Les deux méthodes indiquent pour les ν élevés des coefficients plus grands que les coefficients mesurés. Ceci est en bon accord avec ce que nous avons dit au sujet des erreurs causées par la diffusion particulièrement gênante dans cette région.

La figure 27 représente en (1) la courbe d'énergie potentielle de l'état de base, et en (2) et (3) les courbes de l'état excité obtenues par réflexion et par intégration complète. Seules les parties en trait plein de ces courbes correspondent à des points obtenus expérimentalement. Les parties pointillées ne correspondent pas à une réalité physique et doivent être considérées seulement comme la représentation des fonctions que nous avons obtenues. Nous voyons que la différence entre ces deux courbes est relativement faible dans la région qui nous intéresse. Nous avons marqué également sur le graphique les valeurs des énergies de dissociation (en *b* et *c*) (79), les points (*a*) (*d*) et (*e*) représentant respectivement les asymptotes de la courbe V'' (Morse) et des courbes V' (réflexion et intégration). On a $Cl(^2P_{1/2}) - Cl(^2P_{3/2}) = 881\ cm^{-1}$.

b) **Cas de l'acide bromhydrique.** — Pour l'acide bromhydrique nous n'avons utilisé que la méthode de la réflexion, la précision des résultats qu'elle donne étant bonne dans la majeure partie de l'intervalle étudié, meilleure que dans le cas de ClH. Nous avons prolongé nos résultats par ceux de Goodeve et Taylor, de sorte que notre comparaison s'étend jusqu'à $\nu = 35\,000\ cm^{-1}$. La théorie (80) prévoyant la possibilité d'existence de deux transitions nous avons essayé de voir si la décomposition était possible. Ces deux transitions s'effectuant à partir du même état de base et aboutissant à deux états excités différents, nous devons trouver deux courbes d'énergie potentielle distinctes pour les états excités. Le coefficient d'absorption ε est alors la somme des coefficients ε_1, ε_2 correspondants aux deux transitions. Nous verrons que dans le cas de IH la courbe d'absorption ne peut être représentée correctement qu'en faisant appel à deux transitions, la décomposition étant relativement facile. Cette dernière est plus difficile dans le cas de BrH. Comme la représentation se fait bien avec une transition seulement nous avons pensé que celle-ci, et la courbe d'énergie potentielle correspondante, pouvait être une moyenne entre les deux autres qui seraient alors de formes peu différentes. Nous avons donc supposé les deux courbes composantes de même forme que la courbe résultante, c'est-à-dire avec le même coefficient *p*. Nous avons admis que pour $\nu = 37\,500\ cm^{-1}$ (nous verrons plus loin que les résultats de Goodeve et Taylor pour $\nu = 35\,000$ nous paraissent suspects) une seule des deux composantes intervenait efficacement

dans l'absorption. Il ne nous restait plus qu'à essayer quelques positions de cette composante (dont nous connaissions la forme et qui devait passer par le point fixe correspondant à $\nu = 37\,500$ cm^{-1}), à calculer la deuxième courbe par différence avec la courbe expérimentale et à voir si on pouvait la représenter correctement par une formule théorique.

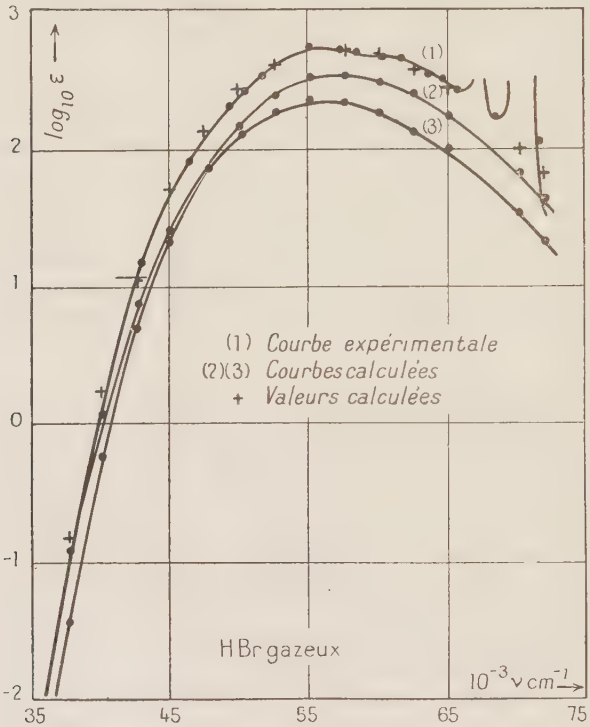

Fig. 28.

Nous avons effectivement trouvé une décomposition représentant les résultats expérimentaux avec une précision voisine de celle donnée par une courbe unique, ainsi que l'indique le tableau VI.

Tableau VI

ν cm^{-1} . . .		35 000	40 000	42 500	50 000	55 000	60 000	65 000
$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ o/o	1 trans.	+ 75	— 3	— 3,5	+ 12,5	+ 3	+ 5	— 5
	2 trans.	+ 80	+ 3,5	+ 2,5	+ 10,6	+ 1,7	+ 7	— 3

La précision obtenue avec les deux méthodes étant la même nous pouvons seulement dire que la décomposition est *possible*.

La figure 28 représente en (1) la courbe expérimentale, log ε en fonction de ν. On a marqué par des + les points calculés théoriquement dans l'hypothèse de la décomposition, les courbes (2) et (3) représentent les deux composantes que nous avons trouvées. La distance des maxima de ces courbes est de 1 300 Å environ, le maximum de la courbe expérimentale se trouvant entre les deux à 600 Å de l'un et 700 Å de l'autre. Le rapport des intensités des deux maxima est 1,5.

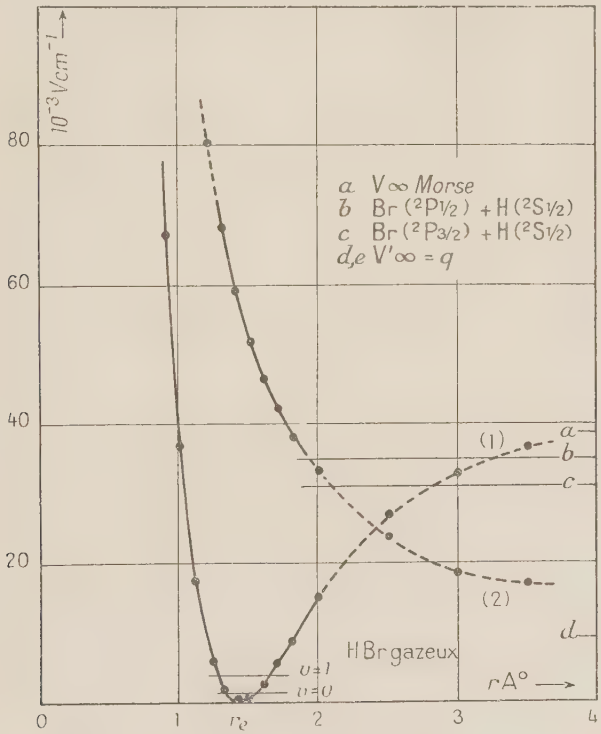

Fig. 29.

Le tableau VII donne les paramètres qui ont servi à ces calculs, avec des unités identiques à celles figurant dans le tableau V.

TABLEAU VII

ω_e	$x_e\omega_e$	μ	r_e	α	l	m	$v=0$
2 649,67	45,21	1,6410	1,414	1,6377	94,87	116,86	1 313,53

	p	q	c	t
Transit. unique .	71 289,7	10 325	645,446	— 9 012
Décomposition : 1)	71 289,7	10 925	645,226	— 9 612
2)	71 289,7	9 625	645,046	— 8 312

Remarquons la valeur relativement élevée de $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ pour $\nu = 35\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Nous retrouverons d'ailleurs ce fait dans le cas de IH. Nous pensons que ceci puisse être attribué à deux causes principales.

D'une part, il semble que la précision des mesures de Goodeve et Taylor soit moins bonne dans cette région. L'observation de leur courbe montre en effet (ceci est encore plus visible dans le cas de IH) une sorte de cassure, très légère mais suffisante pour expliquer en partie ces différences, à la séparation entre les résultats qu'ils ont obtenus avec une cuve de 1,38 m. et une cuve de 33,55 m. Il est certain que les mesures faites avec des cuves aussi longues présentent de sérieuses difficultés.

D'autre part les hypothèses qui sont à la base de la méthode de la réflexion que nous employons ici sont d'autant moins valables que la distance $r - r_0$ est plus grande, et par conséquent le coefficient d'absorption plus petit, ce qui est le cas ici.

Par ailleurs pour $\nu > 65\,000\ \mathrm{cm}^{-1}$ nous savons que la courbe expérimentale présente d'autres bandes étroites et intenses. La correspondance (encore meilleure dans le cas de IH) que l'on observe entre la courbe théorique et les minima d'absorption situés entre ces bandes montre que pour ceux-ci l'absorption due aux bandes voisines est certainement faible.

La figure 29 représente en (1) la courbe d'énergie potentielle de l'état de base et en (2) celle de l'état excité, en supposant une transition unique. Ici encore (b) et (c) représentent les énergies de dissociation en $Br(^2P_{3/2})$ et $Br(^2P_{1/2})$ respectivement. On a $(b) - (c) = 3685\ \mathrm{cm}^{-1}$.

c) **Cas de l'acide iodhydrique.** — Comme pour l'acide bromhydrique nous n'avons utilisé que la méthode de la réflexion, la concordance avec les résultats expérimentaux qu'elle permet d'obtenir étant déjà bonne dans la majeure partie de l'intervalle étudié. Les résultats de Goodeve et Taylor prolongeant les nôtres nous ont permis d'établir la comparaison jusqu'à $27\,500\ \mathrm{cm}^{-1}$, la région $27\,500 - 30\,000$ nous paraissant suspecte pour les raisons énoncées plus haut.

Le cas de l'acide iodhydrique est intéressant car on ne peut représenter correctement la courbe expérimentale en utilisant une seule transition. La méthode que nous utilisons nécessite, rappelons-le, la coïncidence du maximum et d'un autre point de la courbe expérimentale et de la courbe théorique. Si on prend un point de la branche de gauche, celle de droite est nettement au-dessus de la courbe expérimentale. Si on prend un point de la branche de droite, celle de gauche est nettement au-dessous. Comme, dans le cas d'une décomposition, il faut que chaque composante soit tout entière au-dessous de la courbe-somme, nous avons donc représenté le maximum et la branche de droite par une première transition. Par différence avec la

courbe expérimentale nous avons obtenu une deuxième courbe que nous avons pu représenter également par une formule théorique. Quelques retouches ont évidemment été indispensables. Le tableau VIII donne les erreurs en o/o entre le ε calculé par cette méthode et le ε expérimental.

Tableau VIII

ν cm^{-1}	27 500	30 000	32 500	35 000	38 000	41 000	46 500	50 000	57 750
$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ o/o	+ 160	+ 5	+ 10	+ 10	+ 7	+ 2,8	+ 2	— 6	— 12

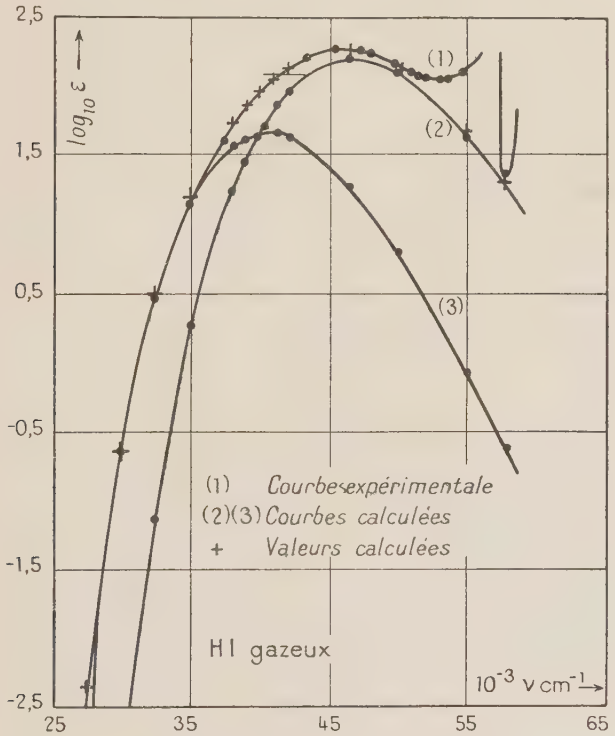

Fig. 30.

On voit que, sauf pour $\nu = 27\,500$, les erreurs restent faibles. Il est particulièrement remarquable que pour $\nu = 57\,750$ elle soit de 12 o/o seulement, alors que cette valeur ne correspond qu'à un minimum d'absorption entre deux des bandes aiguës que nous avions signalées plus haut.

Comme pour BrH nous pensons que pour $\nu = 27\,500$ l'erreur peut

provenir d'une part des mesures de Goodeve et Taylor (voir à ce sujet la courbe de la page 183 (61), et d'autre part de l'imperfection de la méthode que nous utilisons.

La figure 30 représente en (1) la courbe expérimentale log ε en fonction de ν et en (2) et (3) les deux composantes que nous avons trou-

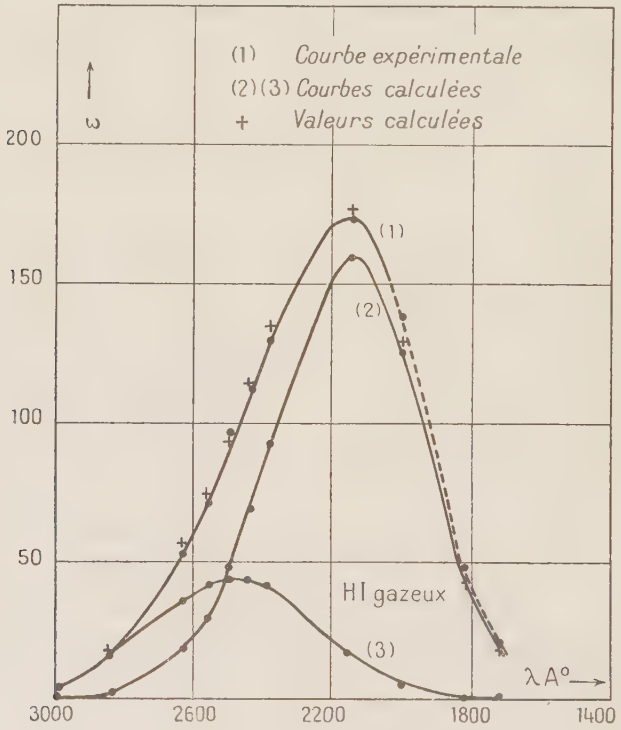

Fig. 31.

vées. On a marqué par des + les valeurs obtenues théoriquement. La figure 31 représente les mêmes courbes mais en coordonnées $\varepsilon - \lambda$. La partie pointillée de la courbe expérimentale (1) correspond à la région où se trouve la première bande du système B. On voit que la concordance est très bonne. Les maxima des deux courbes composantes sont distants de 6 500 cm^{-1}, celui de la courbe de gauche ayant pour abscisse $\nu = 40\,000\ cm^{-1}$. Le rapport des intensités de ces maxima est voisin de 3,6. Le tableau IX donne les principaux paramètres ayant servi au calcul, les unités étant les mêmes que dans le tableau V.

TABLEAU IX

ω_e	$x_e\omega_e$	μ	r_e	α	l	m	$v = 0$
2 309,53	39,73	1,6486	1,604	1,5388	88,21	115,64	1 144,83

	p	q	c	t
1re transition. .	52 337,7	10 695	615,979	— 9 550
2e transition. .	60 553,6	11 895	623,790	— 10 750

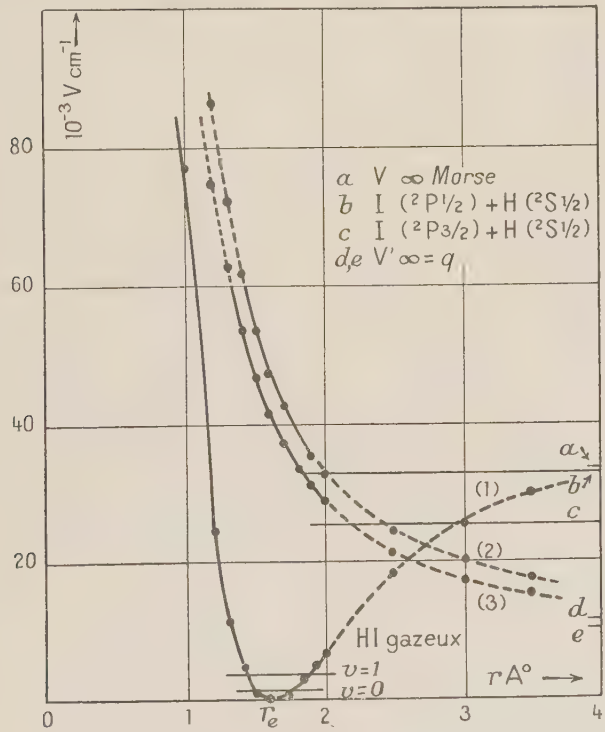

Fig. 32.

La figure 32 représente en (1) la courbe d'énergie potentielle de l'état de base et en (2) et (3) les courbes des états excités. On a ici :

$$I\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right) - I\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right) = 7\,598\ \text{cm}^{-1}.$$

Nous remarquerons que les valeurs de p sont différentes pour les deux transitions, contrairement au cas de BrH. Les courbes d'énergie potentielle ont donc des formes différentes.

G. — Discussion.

Nous remarquerons d'abord que la concordance des calculs théoriques avec les résultats expérimentaux est suffisamment bonne pour confirmer la validité de tels calculs. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'utiliser pour BrH et IH la méthode d'intégration complète, compliquée et longue (surtout si une décomposition est indispensable), la méthode de la réflexion conduisant à une concordance dont la précision en beaucoup de points égale celle des résultats expérimentaux, sauf pour les grandes longueurs d'onde comme nous l'avons vu plus haut.

Les résultats les plus intéressants sont ceux concernant IH pour lequel il y a certainement deux transitions au moins. Pour BrH un doute subsiste. Quant à ClH les données sont insuffisantes du côté des grandes longueurs d'onde et également du côté des courtes longueurs d'onde pour qu'on puisse tirer beaucoup de conclusions.

Considérons le cas de IH. La partie en trait plein de la courbe d'énergie potentielle correspondant à la transition la plus faible descend nettement au-dessous du niveau (*b*) et ne peut donc atteindre asymptotiquement que (*c*), c'est-à-dire donner lieu à une dissociation en atomes neutres. Ceci correspond bien aux conclusions de Goodeve et Taylor. Quant à la transition la plus forte nous voyons que la partie expérimentale de la courbe d'énergie potentielle correspondante aboutit au-dessus de (*b*), il y a donc de fortes chances pour que la dissociation donne lieu à un atome I excité I $\left({}^2P_{\frac{1}{2}}\right)$. On peut rapprocher cette remarque des conclusions analogues de Porret et Goodeve en ce qui concerne ICH_3 (67). Enfin ceci est tout à fait conforme aux prévisions de Mulliken (80). Il est donc probable, comme le suggère ce dernier, que la plus forte transition se produirait entre l'état de base N ($^1\Sigma^+$) et probablement l'état excité $^3\Pi_{0^+}$ (Q_0), la transition la plus faible aboutissant probablement à l'état $^3\Pi_1$ plutôt que $^1\Pi$ si on compare les courbes de l'article de Mulliken (81), page 318, avec celles que nous avons tracées.

Pour BrH la courbe (ou « les courbes » si on envisage le cas de la décomposition) de l'état excité s'arrête un peu au-dessus de (*b*), mais il suffit de regarder la figure pour voir qu'il faudrait que cette courbe eût un coude très prononcé pour aboutir asymptotiquement à (*b*). Nous admettrons donc qu'elle tend vers (*c*), la dissociation donnant naissance à des atomes neutres. Ceci correspond encore bien aux prévisions de Mulliken (80), page 392, qui, contrairement au cas de IH, envisage pour BrH une participation très faible de la transition $N \rightarrow Q_0$. Mais plusieurs autres transitions sont possibles et la décomposition dont nous avons montré seulement la *possibilité* n'apporte que peu

d'éclaircissements à ce sujet. Les deux courbes d'énergie potentielle correspondantes sont identiques et trop près l'une de l'autre pour qu'on puisse distinguer à quels états elles appartiennent. Peut-être ne s'agit-il ici que d'une décomposition « mathématique » sans signification physique ? Remarquons cependant qu'une décomposition s'observe nettement dans le cas de Br_2 (82).

Quant à ClH le manque de données du côté des grandes longueurs d'onde empêche actuellement de prévoir quels sont les produits de la dissociation et les transitions correspondantes. Cette question sera d'ailleurs difficile à résoudre car la différence $Cl\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right) - Cl\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right)$ est seulement de 881 cm^{-1}. Il faudra pousser la courbe d'énergie potentielle assez loin pour voir quelle sera son asymptote. Si on veut poursuivre des calculs tels que ceux que nous avons faits plus haut, pour des valeurs de plus en plus grandes de r il est probable que l'on sera amené à utiliser d'autres fonctions que celle de Kratzer pour la courbe d'énergie potentielle. Enfin il serait avantageux de prolonger les mesures dans l'ultra-violet lointain et d'avoir la branche de la courbe corespondant aux v élevés, pour voir si une deuxième transition intervient. D'une façon générale dans le cas de ClH et de BrH nous avons trouvé par nos calculs théoriques des coefficients un peu plus forts que les coefficients expérimentaux, pour cette branche. Sans négliger l'influence de la diffusion, il est peut-être possible que ceci soit dû au fait que nous avons supposé qu'il n'y avait qu'une transition. L'effet est beaucoup plus sensible dans le cas de IH, ce qui nous a amené à effectuer la décomposition. Pour ClH et BrH, si on devait faire intervenir une deuxième transition, son influence serait certainement plus faible que dans le cas de IH. Une prolongation des mesures faites sur ClH, du côté des courtes longueurs d'onde est indispensable pour en décider.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. Boyce. — *Rev. of Modern Physics*, 1941, **13**, 1.
2. J. R. Platt et H. B. Klevens. — *Rev. of Modern Physics*, 1944, **16**, 182.
3. G. Scheibe. — *Zeit. f. physik. Chemie*, 1929, B **5**, 1929, 355.
4. G. Delivre. — Diplôme d'Etudes supérieures. Paris, 1942.
5. L. et E. Bloch. — *Rev. Opt.*, 1926, **5**, 63.
6. R. A. Sawyer. — *Experimental Spectroscopy*, 1945, 176. London, Chapman et Hall Ltd.
7. J. Strong, H. V. Neher, A. E. Whitford, C. H. Cartwright et R. Hayward. — *Procedures in Experimental Physics*, 1938, 151. New-York, Prentice-Hall.
8. B. K. Johnson. — *Proc. Phys. Soc.*, 1941, **53**, 258.
9. Tien Kiu. — *C. R.*, 1935, **201**, 1348.
10. J. Terrien. — *C. R.*, 1936, **202**, 211.

11. Tien Kiu. — *C. R.*, 1936, **203**, 1144.
12. Mme R. Herman Montagne et M. R. Ricard. — *C. R.*, 1936, **202**, 477.
13. M. et R. Herman. — *J. de Phys.*, 1936, **7**, 94 S.
14. H. Bomke. — *Vakuum spectroskopie*, 1937, 72. Leipzig, Johann Ambosius Barth.
15. J. Terrien. — *Rev. Opt.*, 1937, **16**, 343.
16. P. Bricout. — *Rev. Opt.*, 1931, **10**, 345.
17. D. C. Stockbarger et C. H. Cartwright. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 29.
18. C. H. Cartwright. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1939, **29**, 350.
19. E. G Schneider. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 341.
20. Landolt-Bornstein. — *Phys. Chem.* Tabellen II, 911.
21. J. R. Platt et H. B. Klevens. — Réf. (2), 184.
22. R. Ladenburg et C. C. van Voorhis. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 315.
23. J. R. Platt, H. E. Clark, A. A. Cohen et P. A. Caldwell. — *Rev. Sc. Instr.*, 1943, **14**, 85.
24. G. R. Harrison et P. A. Leighton. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1930, **20**, 313.
25. J. J. Hopfield. — *Astrophysical Jal*, 1930, **72**, 133.
26. T. Lyman. — *Astrophysical Jal*, 1924, **60**, 1. — *Nature*, 1926, **118**, 156.
27. G. Rathenau. — *Zeit. f. Phys.*, 1934, **87**, 32.
28. J. A. Anderson. — *Astrophysical Jal*, 1932, **75**, 394.
29. O. T. Hahn et W. Finkelnburg. — *Zeit. f. Phys.*, 1944, **122**, 36.
30. R. E. Worley. — *Rev. Sc. Instr.*, 1942, **13**, 67.
31. G. Collins et W. C. Price. — *Rev. of Sc. Instr.*, 1934, **5**, 423.
32. E. Blum et W. Finkelnburg. — *Zeit. f. techn. Phys.*, 1937, **18**, 61.
33. G. Dejardin et D. Cavassilas. — *Cah. Phys.*, 1941, **1**, 49.
34. M. Laporte. — *J. Phys.*, 1945, **6**, 164.
35. W. F. Berg. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1940, **174**, 559.
36. A. Michel-Lévy, H. Muraour et E. Vassy. — *Rev. Opt.*, 1941, **20**, 149.
37. J. H. Webb. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1933, **23**. 157 et 316.
38. A. Unsöld. — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1938, **33**, 607.
39. M. Laporte. — *J. Phys.*, 1938, **9**, 228.
40. B. Vogel. — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1942, **41**, 196.
41. Mme R. Herman. — *J. Phys.*, 1945, **6**, 33 S.
42. C. Mandelsctam. — *Introduction à l'analyse spectrale*. Moscou, 1946.
43. W. Finkelnburg. — *Zeit. f. Phys.*, 1931, **70**, 375.
44. J. A. Anderson. — *Astrophysical Jal*, 1920, **51**, 37.
45. M. Vaudet. — *Ann. Phys.* Paris, 1938, **9**, 645.
46. R. Servant. — *Ann. Phys.* Paris, 1939, **12**, 424.
47. L. et E. Bloch. — *C. R.*, 1925, **180**, 133 et *J. Phys.*, 1925, 6, 105.
48. M. Bayen. — *C. R.*, 1925, **180**, 57.
49. T. Lyman. — *Astrophysical Jal*, 1906, **23**, 181.
50. T. Lyman. — *Proc. Amer. Acad.*, 1910, **45**, 315.
51. J. R. Platt, I. Rusoff et H. B. Klevens. — *J. Chem. Physics*, 1943, **11**, 539.
52. Réf. (2), 183.
53. B. Vodar. — *Thèse Paris*, 1944.
54. E. Moles. — *J. Chimie Physique*, 1916, **14**, 389.
55. Reiman. — *J. Chimie Physique*, 1917, **15**, 303.

56. R. Tréhin. — *Ann. Phys.* Paris, 1936, **5**, 445.
57. A. Coehn et K. Stuckardt. — *Zeit. f. phys. Chemie*, 1916, **91**, 722.
58. S. Leifson. — *Atrophysical Jal*, 1926, **63**, 73.
59. W. C. Price. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **167**, 216.
60. C. F. Goodeve et A. W. C. Taylor. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1935, **152**, 221.
61. C. F. Goodeve et A. W. C. Taylor. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, **154**, 181.
62. W. C. Price. — *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 539.
63. R. S. Mulliken. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 277.
64. P. Fink et C. F. Goodeve. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, **163**, 592.
65. Herzberg et G. Scheibe. — *Zeit. f. phys. Chemie*, 1930, B **7**, 390.
66. A. Henrici. — *Zeit. f. Physik*, 1932, **77**, 35.
67. D. Porret et C. F. Goodeve. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **165**, 31.
68. J. Franck. — *Trans. Faraday Soc.*, 1926, **21**, 536.
69. E. U. Condon. — *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 1182.
70. E. U. Condon. — *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 858.
71. G. E. Gibson, O. K. Rice et N. S. Bayliss. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 193.
72. B. Vodar. — *J. Phys.*, 1948, **9**, 166.
73. M. Born et R. Oppenheimer. — *Ann. Phys.* Leipzig, 1927, **84**, 474.
74. P. Morse. — *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 57.
75. H. M. Hulburt et J. O. Hirschfelder. — *J. Chem. Physics*, 1941, **9**, 61.
76. W. Jevons. — *Report on band spectra of diatomic molecules*, 1932, 27. The University Press Cambridge.
77. E. Schrödinger. — *Ann. Phys.*, Leipzig, 1926, **80**, 483.
78. Watson. — *Bessel functions*, 385.
79. K. F. Bonhœffer et P. Harteck. — *Grundlagen des Photochemie*. 1933, 80. Dresde et Leipzig, Theodor Steinkopf.
80. R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 382 (On trouvera dans cet article de nombreuses références sur la question).
81. R. S. Mulliken. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 310.
82. A. P. Acton, R. G. Aickin et N. S. Bayliss. — *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 474.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION. 1

PREMIÈRE PARTIE. — **Etude expérimentale** 3

A. — *Méthode de mesure* 3

B. — *Description de l'appareil* 3

C. — *Montage de vide* 5

a) Canalisations 5
b) Robinets. 6
c) Rodages 6
d) Pompes 7
e) Indicateurs de vide 7
f) Fuites 7
g) Etanchéité 7

D. — *Montage optique* 7

a) Description du spectrographe 8
b) Surfaces sensibles 9
c) Lentilles 9
d) Réducteur de flux 10

E. — *Sources*. 11

a) Décharge condensée dans un capillaire 11
1) Montage électrique 11
2) Lampes utilisées 13
3) Méthode de mesure 14
4) Résultats expérimentaux 16
5) Discussion 20
6) Conclusion 22

b) Etincelle entre électrodes de tungstène 24
c) Lampe à décharge non condensée 25

F. — *Cuves* 26

G. — *Préparation et purification des gaz* 28

a) Préparation de ClH 28
b) Préparation de BrH et IH. 29

Pages

c) Distillation 30
1) Distillation de ClH 31
2) Distillation de BrH et IH 32

d) Remplissage de la cuve et circulation. 32

H. — *Mesure et calcul des coefficients d'absorption* 33

I. — *Résultats expérimentaux* 35
1) Cas de l'acide chlorhydrique 35
2) Cas de l'acide bromhydrique 37
3) Cas de l'acide iodhydrique 40
4) Remarques générales 41

DEUXIÈME PARTIE. — **Interprétation théorique** 42

A. — *Rappel de quelques formules classiques*. 43

B. — *Courbe d'énergie potentielle de l'état de base* 46
1) Courbe de Morse. 46
2) Courbe du type Kratzer 47

C. — *Fonction d'onde de la courbe d'énergie potentielle de l'état de base* 47
1) Formule du type Kratzer 47
2) Formule de Morse 48

D. — *Etablissement de la formule théorique de la courbe d'absorption par la méthode de la réflexion* 49

E. — *Formule théorique fournie par la méthode d'intégration complète* 50

F. — *Résultats* 52
a) Cas de l'acide chlorhydrique 52
b) Cas de l'acide bromhydrique 55
c) Cas de l'acide iodhydrique 58

G. — *Discussion*. 62

BIBLIOGRAPHIE 63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spectre infrarouge de FH, ClH, BrH et IH gazeux.

Vu et approuvé :
Paris, le 18 novembre 1948.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Jean CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

Dépôt légal : 1949, 3e trimestre, n° d'ordre 1017, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Barnéoud frères et Cie, imprimeurs (31.0566), Laval, n° 1075. — 6-1949.